

SÉRIE A, N° 1565

N° D'ORDRE :

2431

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri WAHL

Licencié ès sciences physiques.

Chef de travaux au Conservatoire des Arts et Métiers.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DU PARA-XYLÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Juin 1935 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN.....

M^{me} P. RAMART-LUCAS.

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

SÉRIE A, N° 1565

N° D'ORDRE :

2431

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri WAHL

Licencié ès sciences physiques.

Chef de travaux au Conservatoire des Arts et Métiers.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DU PARAXYLÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin 1935 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN.....

M^{me} P. RAMART-LUCAS. } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

420, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEHESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

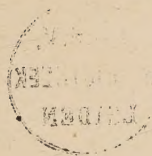
G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DUFOUR.....	T Physique. (P. G. B.).
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. G. B.).
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
Charles FABRY....	T Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND ..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. G. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSCO.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN.....	Zoologie (P. G. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BENARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRES.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie (P. G. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. G. B.).
E. DARMOIS.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. G. B.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON ..	Mathématiques

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MES PARENTS

Témoignage d'affection filiale.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550425_0073

DÉRIVÉS CHLORÉS DU p-XYLÈNE

Par M. H. WAHL

INTRODUCTION

Par les innombrables synthèses auxquelles ils peuvent se prêter, aussi bien que par les propriétés qui leur sont inhérentes, les composés halogénés des carbures présentent un intérêt exceptionnel.

On sait en effet que, dans la série aliphatique, la mobilité de l'halogène fournit la possibilité de le remplacer, souvent avec une extrême facilité, par les groupes les plus variés. C'est ainsi qu'on peut réaliser les synthèses classiques des amines, des dérivés nitrés, des alcools, des nitriles, des sulfures, etc. D'autre part, la formation des composés organo-métalliques du zinc et, plus particulièrement, du magnésium, a apporté une contribution des plus fécondes à la synthèse par suite de leur grande réactivité.

Dans la série aromatique, les propriétés des composés halogénés sont très différentes selon que l'halogène est fixé directement sur le noyau benzénique ou bien sur une chaîne latérale. Dans ce dernier cas, les réactions de l'halogène présentent une grande analogie avec celles que l'on constate dans les dérivés halogénés aliphatiques. Elles sont utilisées depuis fort longtemps pour la préparation de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde benzoïque, des benzylamines, à partir du chlorure de benzyle ou de ses dérivés. Au contraire, les

dérivés qui sont chlorés dans le noyau comme le chlorobenzène, présentent une bien plus grande stabilité; c'est seulement assez récemment que l'industrie est arrivée à trouver les conditions dans lesquelles le chlore devient suffisamment mobile pour pouvoir être remplacé par OH ou NH². Mais la préparation du phénol ou de l'aniline nécessite non seulement des pressions et des températures élevées, mais encore la présence de catalyseurs comme le cuivre ou ses composés. Cependant, il est tout à fait remarquable que l'introduction de substituants dits négatifs tels que NO², SO³H, CHO, COOH, CN, augmente considérablement la réactivité de l'halogène à condition que ces groupements soient placés en position ortho ou para de celui-ci. C'est ainsi que la paranitraniline dont l'importance est devenue considérable depuis l'introduction du rouge para dans la teinture du coton ne se fabrique plus par la nitration de l'acétanilide, mais par l'action de l'ammoniaque sur le *p*-chloronitrobenzène, sous pression. De même, l'orthonitroanisole et l'*o*-nitrophénétol sont produits industriellement par l'action de la soude méthyl- ou éthylalcoolique sur l'*o*-nitro-chlorobenzène et ces mêmes dérivés chloronitrés servent à la préparation des diphenylamines substituées.

Des groupes beaucoup moins négatifs suffisent parfois à accroître suffisamment la mobilité du chlore pour qu'on en puisse tirer parti. C'est ainsi que le Vert Malachite parachloré se transforme par ébullition avec l'aniline en dérivé phénylaminé. De même, les phénols chlorés donnent lieu à des réactions intéressantes par la substitution de l'halogène. Mais, tandis que ces transformations nécessitent des températures et des pressions élevées et la présence de catalyseurs, les chloronaphtols réagissent beaucoup plus aisément. En particulier, ainsi que MM. A. Wahl et R. Lantz ⁽¹⁾ l'ont montré, les halogéno 1 naphtols 2 sont de précieuses matières

(¹) *Bull. Soc. chim.* [4], 33 (1923) 93, *Id.*, 37 (1925) 891.

premières pour la préparation d'arylamino-oxynaphtalènes. L'augmentation du nombre de substituants négatifs aux places convenables accroît évidemment la réactivité de l'halogène.

Ainsi le chloro dinitro benzène 1. 2. 4, s'hydrolyse par simple chauffage avec de la soude étendue vers 90° en dinitrophénol tandis que le chlorure de picryle réagit instantanément à froid, avec l'ammoniaque alcoolique pour donner la picramide, réaction analogue à celle des chlorures d'acides. Par contre l'accumulation de groupes méthyles semble augmenter la stabilité de l'halogène puisque selon Nietzki et Schneider ⁽¹⁾ le chloro 2 dinitro 3.6. triméthylbenzène 1.4.5. ne réagit ni avec l'aniline ni avec l'ammoniaque.

Il en est de même d'autres dérivés des triméthylbenzènes ⁽²⁾ et on verra plus loin que ni le chloro 2 nitro 3 (ou 5) diméthyl 1.4. benzène ni le chloro 2 dinitro 3.5 xylène 1.4. ne s'hydrolyse dans des conditions normales ⁽³⁾.

On peut encore signaler qu'outre leur aptitude aux syntheses indiquées, les dérivés chlorés possèdent par eux-mêmes des propriétés intéressantes qui les rendent susceptibles d'applications pratiques. C'est ainsi que l'industrie utilise de plus en plus les dérivés chlorés aliphatiques comme solvants ininflammables, tandis que les dérivés des carbures aromatiques et des phénols entrent dans la composition de produits antiseptiques, bactéricides, fongicides. Enfin, tout récemment, l'industrie des matières plastiques s'est enrichie de quelques nouveaux produits accueillis avec faveur comme le caouthouc chloré ou tornésite et la naphthaline polychlorée, qui est préconisée sous le nom de « See Kay Wax » pour la fabrication d'isolants électriques ininflammables et incassables.

⁽¹⁾ *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 27 (1894), 1428.

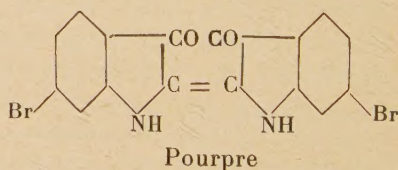
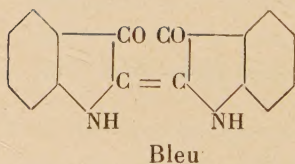
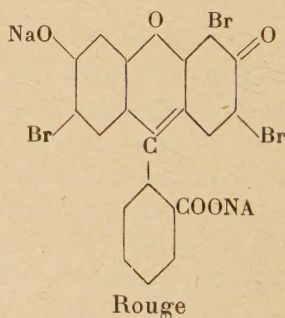
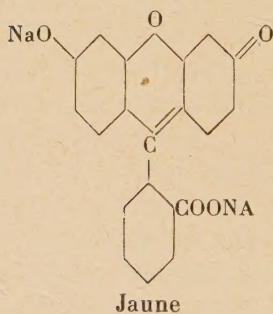
⁽²⁾ HUENDER *Rec. Tr. ch. P. B.*, 34 (1915) 3.

⁽³⁾ HOLLEMAN, *Rec. Tr. ch. P. B.*, 35 (1916) p. 1.

⁽³⁾ Sur la mobilité des halogènes, voir en particulier un travail d'ensemble de HOLLEMAN. *Rec. Tr. ch. P. B.*, 39, 440 (1920).

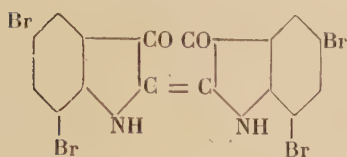
L'importance de la présence des halogènes a également été reconnue dans la chimie des matières colorantes car on a trouvé que l'introduction d'halogène dans les molécules de colorants peut provoquer, non seulement une modification de la nuance, mais en même temps, un accroissement de solidité des teintures.

On savait déjà que la présence d'un et surtout deux atomes de chlore en position ortho du carbone central dans le Vert Malachite transforme celui-ci en un colorant bleu dont la solidité aux alcalis est supérieure à celle du produit primitif ⁽¹⁾. On savait aussi que la Fluorescéine est un colorant jaune dont la nuance vire vers le rouge par l'introduction de brome ou d'iode (Eosines, Erythrosines). De même, depuis que Friedländer ⁽²⁾ a montré que la pourpre des anciens n'est autre chose que du dibromo-6-6'-indigo, on s'est rendu compte de l'influence que l'halogène peut exercer sur la nuance des indigoïdes et des colorants de cuve.



⁽¹⁾ *D. R. P.*, 94-126, *Friedl.*, 4, 189; *D. R. P.* 25, 827, *Friedl.* 1, 42.

⁽²⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42, 765 (1909).



Bleu

Mais ici intervient non seulement la nature de l'halogène mais aussi, et surtout, la position qu'il occupe. C'est ainsi que le dérivé bromé 5-5' 7-7' de l'indigo teint en nuance bleue peu différente de celle de l'indigo lui-même, mais il s'en distingue par une résistance beaucoup plus grande à l'action décolorante des hypochlorites ⁽¹⁾.

Dans les composés à noyaux condensés, ces propriétés sont encore exaltées (voir notamment M. Kunz, Conférences de l'Ecole de Chimie de Mulhouse, 1933); l'anthrone est jaune, son dérivé dichloré est jaune orangé et son dérivé dibromé orangé rougeâtre ⁽²⁾.

Mais, plus encore qu'une modification de nuance, les halogènes provoquent souvent une amélioration de la solidité. La poursuite de teintures de plus en plus solides sur coton a attiré l'attention sur l'emploi des colorants azoïques insolubles. Ce groupe de matières colorantes connu depuis 50 ans ne comprenait qu'un petit nombre de nuances, mais depuis une quinzaine d'années la découverte des anilides de l'acide β -oxynaphtoïque a donné à ces produits un essor qui est encore en pleine évolution. On a trouvé que l'introduction d'halogènes dans la molécule des anilides ou dans la base diazotable, ou même dans les deux à la fois fournit des teintures d'une solidité que seuls les colorants d'alizarine pouvaient réaliser, mais avec plus de difficulté.

Il en est résulté que les dérivés chlorés, et en particulier ceux des amines, ont acquis dans la fabrication des azoïques

⁽¹⁾ FIERZ DAVID, *Künstliche organische Farbstoffe* (1926), p. 449.

⁽²⁾ Cf. MARTINET, *Couleur et constitution chimique*, p. 131 (1924).

insolubles une importance d'une très grande actualité pour les progrès de la chimie tinctoriale ⁽¹⁾.

Ce sont précisément ces considérations qui m'ont engagé à entreprendre l'étude, jusqu'ici à peine ébauchée, des dérivés chlorés des xylènes. Mon intention première était d'examiner successivement les trois xylènes isomères, mais comme il est toujours préférable d'aller du plus simple au plus compliqué j'ai commencé par l'étude du para-xylène car sa constitution symétrique ne permet de prévoir qu'un seul isomère mono-substitué, tandis que l'ortho-xylène peut en fournir deux et le méta-xylène trois.

Je me suis bientôt aperçu que l'étude du para-xylène donnait lieu à elle seule à un développement tel que je me suis vu forcé de limiter mes efforts.

Ce travail se trouvera ainsi divisé en quatre parties principales :

Dans la première, après un bref historique de la question, on trouve décrits la chloruration du paraxylène et la préparation de quelques dérivés : acide chloro-*p*-xylène sulfonique, acide nitro-chloro-xylène sulfonique, acide amino-chloro-xylène sulfonique, ainsi que l'établissement de leur constitution.

Le deuxième chapitre traite de la nitration du chloro-paraxylène et de l'étude des isomères qui prennent naissance, de la réduction des dérivés nitrés, de la séparation des bases isomères et de l'établissement de la constitution de chacune de ces bases par la voie synthétique. A cette étude se rattache celle des produits d'oxydation qui accompagnent, dans la réaction, la formation de dérivés nitrés.

Le troisième chapitre est consacré aux dérivés polychlorés du *p*-xylène, aux dichloroxylidines, à la trichloroxylidine et à quelques-uns de leurs dérivés.

Enfin l'étude des matières colorantes préparées au départ

(1) Conférences de l'école de chimie de Mulhouse (1933).

des bases décrites précédemment fait l'objet du chapitre IV.

On a pu en déduire quelques considérations intéressantes sur l'influence de la constitution sur les propriétés tinctoriales comme la nuance et la solidité.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie tinctoriale du Conservatoire National des Arts et Métiers, sous la direction de mon père, le professeur A. Wahl.

Je suis heureux de lui adresser ici un témoignage de ma profonde affection filiale.

CHAPITRE PREMIER

CHLOROPARAXYLÈNE ET SES DÉRIVÉS

HISTORIQUE

La chloruration du paraxylène a déjà fait l'objet de quelques travaux, qui, comme on le verra, ne fournissent que des renseignements des plus sommaires.

Kluge, en 1885, soumet le *p*-xylène à l'action du chlore en présence d'iode, mais il n'indique aucun détail sur son mode opératoire et ne donne aucune analyse. Il a décrit un dérivé monochloré et un dérivé dichloré auquel il attribue arbitrairement la constitution d'un paradichloroparaxylène ou dichloro-2.5-diméthyl-1.4-benzène.

Plus tard, Willgerodt et Wolfien ⁽²⁾ ont chloré le *p*-xylène à froid en présence de fer et ne se sont occupés que du dérivé dichloré sans apporter de contribution à l'établissement de sa constitution. Il en est de même de Datta et Fernandez ⁽³⁾ qui ont chloré le *p*-xylène par l'eau régale. C'est seulement en 1924 que la constitution du dérivé dichloré a été déterminée par Wheeler et Morse ⁽⁴⁾ de la manière suivante. Quand on soumet l'acétyl-*p*-xylidine à la chloruration au sein de l'acide acétique, on obtient une chloro *p*-xylidine $F = 93^{\circ}$. La même base avait été isolée lors de la réduction du nitro *p*-xylène au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique par Jannasch ⁽⁵⁾. Cette réduction anormale s'explique par la for-

⁽¹⁾ *Ber. d. d. Chem., Ges.*, **18**, (1885), 2098.

⁽²⁾ *J. f. prakt. Chem.* [2], **39**, (1889), 402.

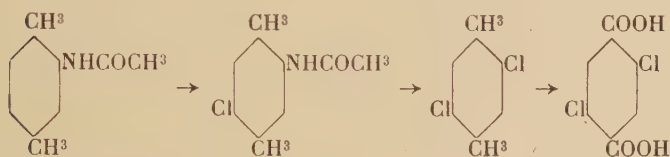
⁽³⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, (1916), 1809.

⁽⁴⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, (1925), 2572.

⁽⁵⁾ *Liebig's, Ann.*, **176** (1874), 55.

mation intermédiaire d'hydroxylamine qui en milieu chlorhydrique se transforme en chloro xylidine (Bamberger) ⁽¹⁾.

Cette base diazotée et soumise à la réaction de Sandmeyer fournit le dichloro *p*-xylène identique au produit de chloruration directe du *p*-xylène. Enfin, ce dichloro-*p*-xylène oxydé par NO^3H donne un acide dichloro téréphtalique $F = 305^\circ$ dont la constitution est celle de l'acide dichloro 2.5-téréphtalique ⁽²⁾. Il en résulte que la base de Wheeler et Morse est le chloro-2-amino-5-diméthyl-1.4-benzène :



et que le dichloro-*p*-xylène possède la constitution que Kluge avait présumée.

J'ai donc repris la chloruration du *p*-xylène et j'ai précisé tout d'abord les conditions de la formation des chloroxylènes qui ont été isolés, analysés et utilisés pour en préparer des dérivés.

PRÉPARATION DU MONOCHLOROPARAXYLÈNE



La préparation de ce produit a été réalisée par chloruration directe en présence de fer comme catalyseur. Dans un ballon de capacité convenable, on place le *p*-xylène, additionné de 1 o/o de limaille de fer et on y fait passer un courant régulier de chlore gazeux sec en refroidissant par de l'eau pour maintenir une température convenable. L'acide chlorhydrique formé est absorbé par des laveurs à HONa .

⁽¹⁾ *Liebigs, Ann.*, **424**, (1921), 305.

⁽²⁾ LÉVY-ANDREOCCI, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **21** (1888), 1467.

On suit la marche de la chloruration par la pesée de l'appareil. Pour limiter autant que possible la formation de dérivés dichlorés, on arrête la réaction lorsqu'on a introduit 60 o/o seulement de la quantité théorique de Cl. On constate d'ailleurs à ce moment que la densité du mélange est devenue juste supérieure à 1, en sorte qu'il suffit de prélever de temps à autre une goutte de liquide et d'arrêter le courant de Cl lorsque la goutte prélevée tombe au fond d'un tube à essai rempli d'eau. Le produit brut est lavé à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau et soumis à la distillation fractionnée. Pour éviter à la fin de la distillation un abondant dégagement d'acide chlorhydrique, il est bon d'achever le premier tour dans le vide.

Voici par exemple le résultat moyen du fractionnement des 1 500 g. du mélange obtenu en chlorant à + 20°, 1 250 g. de paraxylène pur Eb. : 135°-136°, F. : + 13°.

Premier tour.

	Tempér.	Poids
Pression ordinaire . . .	{ 135°-165°	300 g.
	{ 165°-185°	200 g.
	{ 180°-185°	500 g.
Vide de 18 mm. . . .	{ 78°- 90°	300 g.
	{ 90°-110°	100 g.
	{ 110°-130°	50 g.
		Résidu 50 g. env.

Deuxième tour.

135°-145°	300 g.
145°-182°	200 g.
182°-186°	800 g.
186°-215°	100 g.
215°-225°	50 g.

Rectification des fractions centrales.

en-dessous 184°	100 g.
184°-186°	950 g.
186°-215°	50 g.

Il en résulte que 850 g. de *p*-xylène réellement utilisés ont donné 950 g. de chloroxylène pur, soit un rendement de 82-83 o/o de la théorie. Les portions supérieures renferment des dérivés dichlorés, décrits plus loin.

Le chloroparaxylène obtenu est un liquide incolore, odeur forte. Eb. 184° , se solidifiant dans la glace. Les cristaux essorés sur un Buchner refroidi présentent le point de fusion maximum $+ 1^{\circ}6$. $D_{15}^{40} = 1,0589$.

Dosage de Cl ⁽¹⁾ S = 0,1526. ClAg = 0,1568. D'où Cl o/o = 25,40; calc. pour C^8H^9Cl ; Cl o/o = 25,26.

Des essais effectués à température constante de $+ 10^{\circ}$ $+ 20^{\circ}$, $+ 25^{\circ}$ montrent que, dans ces limites, la température n'a pas d'influence sur le rendement en monochloroxylène :

Rend ^t . . .	86 o/o	83 o/o	83 o/o	82 o/o
Temp. . .	10°	15°	20°	25°

Acide chloroxylène sulfonique $C^8H^9O^3S$ Cl.

Les sels de cet acide ont été déjà décrits par Kluge, mais il n'en a pas déterminé la constitution.

La sulfonation du chloroxylène s'effectue aisément de la manière suivante. On place dans un ballon muni d'un agitateur rapide 100 g. de chloro-xylène et on y ajoute en 15 à 20 minutes, 300 g. d'acide sulfurique à 100 o/o. La masse s'échauffe et le chloroxylène se dissout avec une coloration rouge. Après refroidissement, on verse dans l'eau glacée et filtre une infime quantité de précipité blanc insoluble. En saturant la solution de gaz chlorhydrique, on provoque la précipitation de l'acide *chloroxylène sulfonique* qu'il est aisé de faire recristalliser dans l'eau chlorhydrique. Il se présente alors en paillettes blanches, fondant vers 100° , de composition $C^8H^9ClSO^3H, 2H^2O$, comme le montrent les analyses ci-dessous :

(1) Méthode de BAUBIGNY et CHAVANNES. *Bull. Soc. Chim.*, [4] (1903-1904), 29, 627 et 31, 212.

I. Subst. 0,2959; ClAg = 0,1823. II. Subst. 0,2265; H²O = 0,0306. Trouvé o/o : Cl = 13,56; H²O = 13,6. Calculé pour C⁸H⁸Cl (SO³H)₂H²O ; Cl = 13,88; H²O = 13,9.

Le sel de sodium cristallise avec 1H²O et est peu soluble à froid.

I. Subst. 0,3935; SO⁴Na² = 0,1073. II. 0,6624 perdent 0,0489 H²O. III. Na (sel sec) = 0,1316; SO⁴Na² = 0,0392. Trouvé o/o : Na^I = 8,81 H²O = 7,3; Na^{III} = 9,6. Calculé pour C⁸H⁸ClSO³Na anh. : Na = 9,48; + 1H²O : Na o/o 8,82; H²O = 6,9 o/o.

Le sel de calcium cristallisé en aiguilles blanches, + 3H²O, peu soluble à froid, très soluble à chaud.

Analyses. — I. S = 0,2570; SO⁴Ca = 0,0669. II. S = 0,8703; H²O = 0,0867. III. (sel sec) S = 0,2514; SO⁴Ca = 0,0694. IV. S = 0,2052; SO⁴Ba = 0,1787. D'où trouvé o/o. I. Ca = 7,65. II. H²O = 9,96. III. Ca = 8,11 o/o. IV. S = 11,95. Calculé pour (C⁸H⁸ClSO³)₂Ca anh. Ca = 8,35; + 3H²O : Ca = 7,5 H²O = 10,1. S = 12,0.

Bien que l'on ait isolé jusqu'ici qu'un seul acide sulfonique, la possibilité de la formation d'isomères n'était cependant pas exclue. Pour m'assurer qu'il ne se forme qu'un seul acide sulfonique, j'ai traité une opération de sulfonation par la méthode générale classique qui consiste à neutraliser l'acide sulfurique par le carbonate de calcium, filtrer le SO⁴Ca, le laver à l'eau bouillante et faire une cristallisation fractionnée du chloroxylène sulfonate de Ca. Les analyses suivantes montrent l'identité des sels de calcium obtenus qui est confirmée par l'identité des sulfochlorures.

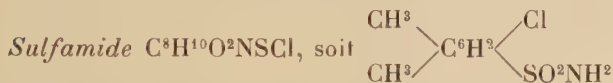
Trouvé	I	II	III
Ca	7,65	7,46	7,42
H ² O	9,86	9,96	10,2

Sulfochlorure du chloro-*p*-xylène (CH³)_{1.4}C⁶H²
 $\begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{SO}^2\text{Cl} \end{array}$

ou C⁸H⁸O²Cl²S

On chauffe pendant une heure à 110° une partie d'un des sels précédents séchés à 120° avec trois parties de PCl^5 et une partie de POCl^3 . On distille le POCl^3 dans le vide et verse le résidu dans l'eau glacée. Les cristaux blancs qui se forment sont séparés, séchés et recristallisés dans l'éther de pétrole; ils fondent à 50° . Le même produit s'obtient en traitant à froid le chloro-*p*-xylène par la chlorhydrine sulfurique comme l'indiquent les brevets anglais 281 290 et français 644 319.

Analyse. — Subst. 0,1258; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 = 10,43 \text{ cm}^3$. D'où trouvé o/o : Cl = 29,43; calc. : 29,71.



On chauffe légèrement le sulfochlorure précédent dans un excès d'ammoniaque hydroalcoolique.

Cristaux blancs cristallisant dans l'eau et l'alcool et $F. = 185^{\circ}$.

Dosage d'N : Subst = 0,1591 — N = $8,70 \text{ cm}^3$ à 20° et 770 mm. D'où trouvé o/o : N = 6,31; calc. : 6,37.

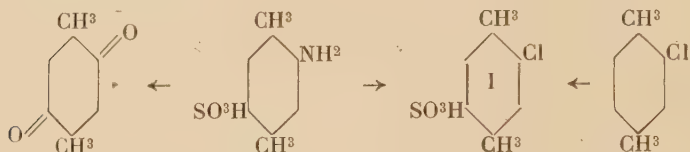
Sulfanilide $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^2\text{NClS}$ s'obtient par simple contact du sulfochlorure et d'aniline, puis lavage à l'eau chlorhydrique. Cristaux blancs, $F. = 155^{\circ}$ (alcool).

Analyse. — Subst. : 0 g. 2044; N = $8,40 \text{ cm}^3$ à 18° et 760 mm. Trouvé o/o : N, 4,75; calc. : pour $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^2\text{NSCl}$, 4,74.

CONSTITUTION DE L'ACIDE CHLOROXYLÈNE SULFONIQUE

Le brevet français 644 319 attribue au sulfochlorure précédent la constitution du sulfochlorure 2 de chloro 5 diméthyl 1.4 benzène (I), sans toutefois en fournir de preuve. Pour démontrer cette constitution, j'ai d'abord utilisé la méthode de Wynne et Armstrong; mais en chauffant le sulfochlorure avec un excès de PCl^5 je n'ai pas pu isoler de produit cristal-

lisé. J'ai alors tenté la synthèse de l'acide chloro-2 diméthyl 1.4 benzène sulfonique 5 au départ de l'acide amino 2 diméthyl 1.4 benzène sulfonique 5 par la réaction de Sandmeyer. Cet acide amino sulfonique s'obtient d'après Nœlting ⁽¹⁾ en chauffant à 200-220° le sulfate acide de *p*-xylidine et la constitution de ce corps résulte de son oxydation aisée en *p*-xyloquinone.



On diazote 22 g. 3 de cet acide (1/10^e mol.) en suspension dans 25 cm³ ClH 22° Bé et 100 g d'eau glacée par 25 cm³ de nitrite de sodium en solution 4N et verse la solution de diazoïque dans une solution de chlorure cuivreux préparé ainsi :

On fait bouillir jusqu'à décoloration : 12 g. de chlorure cuivrique cristallisé, 5 g. de cuivre, 60 cm³ d'acide chlorhydrique à 22° Bé, puis ajoute après refroidissement 15 cm³ d'acide chlorhydrique. Lorsque le dégagement d'azote a cessé, on sature de chlorure de potassium (25 à 30 g.). Le précipité qui se forme est lavé et recristallisé dans l'eau. Transformé en sulfochlorure par la méthode précitée, il donne des cristaux F. = 50°, identiques avec ceux du sulfochlorure obtenu au départ du chloroxylène. De même, les sulfamides et sulfanilides se révèlent identiques. Il en résulte donc que l'acide sulfonique du chloroparaxylène possède bien la constitution (I).

J'avais pensé préparer l'acide chloroxylène sulfonique, ou peut-être un isomère par la chloruration de l'acide *p* xylène sulfonique. Mais, ni le chlore en milieu acide, ni les hypochlorites alcalins, n'ont donné de résultat.

⁽¹⁾ Ber. D. Chem. Ges., 18 (1885), 2664 et 49 (1886), 141.

Acide nitro-chloro 2 xylène 1.4.sulfonique 5

L'acide sulfonique précédent peut être nitré assez facilement de la façon suivante :

Dans le mélange d'acide sulfurique et d'acide chloroxylène sulfonique, tel qu'il résulte de la sulfonation du chloroxylène (100 g.), on introduit lentement en maintenant la température à 50-60° 1,3 fois la quantité théorique d'acide nitrique à 48° Bé (75 cm³). Il se produit un intense dégagement de chaleur en même temps que la masse prend une couleur brun-rouge. Après la réaction, on verse dans l'eau froide et filtre un précipité jaune pâle (20 g.). La solution aqueuse jaune est chaulée ou plus simplement saturée de chlorure de potassium qui provoque la précipitation d'un sel jaune (130-150 g.) qui est essoré, lavé et recristallisé.

Analyse. — Azote I. S = 0,2158; N = 8 cm³ 60 à 15° et 765 mm. II. S = 0,3634; SO⁴K² = 0,1038. III. S = 0,2811; SO⁴Ba = 0,2170. D'où trouvé o/o : N = 4,68; K = 12,84 — S = 10,60. Calculé pour C⁸H⁷O⁵NCl SK : N = 4,61; K = 12,85; S = 10,54.

Ces chiffres correspondent à un *chloronitro sulfonate de potassium*. A l'inverse du sel de K, les sels de sodium et de calcium sont très solubles dans l'eau froide :

Sel de calcium (C⁸H⁷ClNO²SO³)²Ca + 4H²O.

Analyse. — I. S = 0,2321; SO⁴Ca = 0,0517. II. S = 0,2367; H²O = 0,0242. III. (sel sec) S = 0,1956; SO⁴Ca = 0,0474. D'où trouvé o/o : I. Ca = 6,54. II. H²O = 10,2. III. Ca = 7,12. Calculé pour (C⁸H⁷ClNO²SO³)²Ca anh. : Ca = 7,0; + 4H²O : Ca = 6,3; H²O = 11,1.

Sel de sodium (C⁸H⁷ClNO²SO³Na + 2H²O).

I. S = 0,2203; SO⁴Na² = 0,0477. II. S = 0,02598; H²O = 0,0300. III. (sel sec) S = 0,2097; SO⁴Na² = 0,0513. D'où trouvé o/o :

I. Na = 7,0. II. H²O = 11,8. III. Na = 7,94. Calculé pour C⁸H⁷ClNO²SO³Na anh. : Na = 7,98 ; — + 2H²O : Na = 7,1 ; H²O = 11,1.

Le produit jaune pâle, insoluble dans l'eau, isolé plus haut, est purifié par cristallisation dans l'alcool, d'où il se dépose en aiguilles jaunes F. = 95°, possédant la composition : C⁸H⁷O⁴N²Cl.

Analyse. — I. S = 0,0717; N = 8 cm³ 20 à 27° et 757 mm. II. S = 0,1039; NO³Ag N/10 4 cm³ 53. D'où Cl = 15,40 o/o; N = 12,5 o/o. Calculé pour C⁸H⁷O⁴ClN² : Cl o/o = 15,4; N = 12,14.

Comme on le verra plus loin, il s'agit du : *chloro 2 dinitro-3.5 diméthyl 1.4 benzène* provenant de l'élimination du groupe sulfonique par un groupe NO². Dans les conditions indiquées ci-dessus, il se forme à peu près 20 o/o de ce produit et le rendement en chloro-nitro-sulfonate de K atteint 70 o/o-65 o/o.



Acide chloro 2 amino xylène 1.4 sulfonique 5



L'acide nitro-sulfonique précédent est facilement réductible en acide amino-sulfonique de la manière suivante :

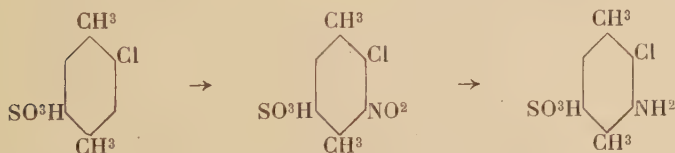
100 g. du sel de potassium sont chauffés pendant 2 heures environ dans 500 cm³ d'eau bouillante et 100 g. de fer en limaille, après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Lorsque la solution est presque décolorée, on filtre à chaud et acidifie fortement la solution, ce qui provoque la précipitation d'un acide *amino chloro 2 xylène 1.4 sulfonique 5*,

en longues aiguilles, dont la composition correspond à la formule : $C^8H^{10}O^3NClS + 1H^2O$.

Analyse. — (sel sec). I. $S = 0,0754$; $CO^2 = 0,1136$; $H^2O = 0,0290$. II. $S = 0,1170$; $AgNO^3 N/10 = 4 \text{ cm}^3 95$. III. $S = 0,2201$; $SO^4Ba = 0,1980$. IV. $S = 0,2142$; $N = 11 \text{ cm}^3$ à 18^0 et 770 mm . D'où trouvé o/o : I. $C = 41,1$; $H = 4,7$. II. $Cl = 15,2$. III. $S = 12,36$. IV. $N = 5,98$. Calculé pour $C^8H^{10}O^3NClS$; $C = 40,81$; $H = 4,3$; $Cl = 15,0$; $N = 5,92$; $S = 12,5$. Eau de cristallisation : $S = 0,2405$; $H^2O = 0,0170$. D'où $H^2O = 8,3 \text{ o/o}$. Calculé pour $1H^2O$: $7,5$.

Il est curieux de noter que le brevet français 748.473 de l'I. G. Farbenindustrie, envisage, dans un exemple, la préparation d'un tel acide par chloruration du *p*-xylène, nitration puis sulfonation et réduction. Comme je m'en suis assuré auprès des auteurs, il s'agit d'une erreur matérielle, et il faut lire chloruration, sulfonation, puis nitration et réduction.

La constitution de cet acide chloro xylidine sulfonique sera établie plus loin comme étant celle de l'*acide amino 3 chloro 2 diméthyl 1.4 benzène sulfonique 5*.



CHAPITRE II

DÉRIVÉS NITRÉS DU CHLOROPARAXYLÈNE

L'acide nitrique à 40° Bé réagit facilement sur le chloroxylène et le transforme en un mélange assez complexe de produits nitrés et de produits d'oxydation que l'on peut séparer. Grâce à la quantité importante de produits mis en œuvre j'ai pu élucider la nature des divers produits qui se forment dans cette réaction et déterminer leurs proportions relatives.

Pour la clarté de l'exposition, je m'occuperai dans la première partie uniquement des dérivés nitrés, l'étude des produits d'oxydation fera l'objet de la deuxième partie ⁽¹⁾.

Enfin les dérivés dinitrés seront étudiés dans la troisième partie de ce chapitre.

PREMIÈRE PARTIE

MONONITRATION DU CHLOROPARAXYLÈNE

Les conditions les plus favorables pour obtenir une nitration à peu près totale sont, d'après un grand nombre d'expériences, les suivantes :

Dans un grand ballon muni d'un bon agitateur on place 500 g. de chloro-*p*-xylène pur et y introduit lentement un mélange sulfonitrique formé de 450 g. de NO³H à 40° Bé et 1500 g. de SO⁴H² à 66° Bé. La température est maintenue

(¹) HENRI WAHL, Les résultats obtenus ont déjà fait l'objet de plusieurs notes aux *Comptes Rendus. C. R.*, t. 196 (1933), p. 1900, 197 (1933), p. 1330, 198 (1934), p. 100, 199 (1934), p. 1612 et 2105.

au-dessous de $+ 10^{\circ}$ jusqu'à la fin de l'introduction, puis on la laisse monter à 50° pendant $1/4$ d'heure. Le produit huileux est alors séparé de la couche d'acide sulfurique et est lavé à l'eau chaude puis à la soude étendue et de nouveau à l'eau.

Par refroidissement, le produit se sépare en une masse cristallisée imbibée d'huile. Les cristaux sont essorés et séchés sur du papier-filtre et recristallisés dans l'alcool. Ils fondent à 77° - 78° , bouillent à 135° - $136^{\circ}/13$ mm. et présentent à l'analyse la composition $C^8H^8O^2NCl$ d'un *mononitrochloroparaxylène*.

Analyse. — I. S = 0,5090; ClAg = 0,3946; II. S = 0,3139; N = 21 cm^3 à 22° et 770 mm. III. S = 0,1016; CO^2 = 0,1938; H^2O = 0,0411. D'où trouvé o/o : Cl = 19,16; N = 7,64; C = 52,0; H = 4,5. Calculé pour $C^8H^8O^2NCl$: C = 51,75; H = 4,3; Cl = 19,14; N = 7,56.

L'huile traitée comme indiqué dans la deuxième partie pour éliminer les produits secondaires bout à 133° - 140° sous 15 mm. sans qu'il soit possible d'en extraire par distillation et congélation d'autres cristaux que les précédents. Sa composition est identique à celle des cristaux et elle doit donc contenir un mélange d'isomères.

Analyse. — I. S = 0,1977; N = $13,5\text{ cm}^3$ à 19° et 762 mm. ; II. S. = 0,2858; ClAg = 0,2192. D'où trouvé : N = 7,8; Cl = 18,96.

Pour déterminer la constitution des cristaux et de cette huile, j'avais d'abord essayé d'oxyder ces produits en particulier par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique ou par le permanganate en milieu aqueux étendu. Mais ces oxydants altèrent profondément les dérivés chloro-nitrés : avec MnO^2 et SO^4H^2 , on observe un dégagement de chlore et avec le MnO^4K , le produit est presque totalement oxydé. Je me suis alors adressé à la réduction pour identifier et séparer chacun des dérivés nitrés contenus dans les produits précédents.

Réduction du chloronitroparaxylène cristallisé.

La méthode de réduction du groupe nitré qui m'a paru la plus favorable est la méthode au fer en milieu légèrement acide.

On place dans une marmite en fonte, munie d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant une partie du dérivé nitré, 1 p. de fer en limaille, et 2 p. d'eau puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on porte le tout à l'ébullition, en chauffant très progressivement car la réaction est parfois violente. On maintient la température à 95°-100° pendant 6 à 7 heures jusqu'à disparition de la couleur jaune des vapeurs condensées dans le réfrigérant. Pour isoler l'amine, on peut entraîner, après légère alcalinisation, par de la vapeur d'eau surchauffée. Cet entraînement est malheureusement lent et les réfrigérants se bouchent facilement à cause du point de fusion élevé de l'amine (93°). J'ai donc préféré à ce procédé, la méthode d'extraction de la masse par la benzine ou le toluène. Comme on est gêné, pour la décantation, par l'eau et le fer, il est commode d'entraîner l'eau par distillation azéotropique à l'aide de benzène ou de toluène. Lorsque toute l'eau est passée, il est très facile alors de séparer le benzène des boues de fer par filtration et essorage. Après évaporation du solvant, on obtient une masse cristalline distillant à 135°-136°/13 mm., recristallisant dans l'alcool aqueux et F. = 93°. La composition de cette base montre qu'il s'agit d'une *chloroparaxyldine* C⁸H¹⁰NCl.

Analyse. — I. S = 0,0732; CO² = 0,1679; H²O = 0,0429. II. S = 0,1594; N = 11,9 cm³ à 12° et 773 mm. II. S = 0,1466 g.; AgCl = 0,1366 g. D'où trouvé o/o : C = 62,2; H = 6,54; N = 8,96; Cl = 23,0. Calculé pour C⁸H¹⁰NCl : C = 61,75; H = 6,43; Cl = 22,83; N = 9,0.

Cette amine est caractérisée par un *picrate* obtenu par mélange de la solution étherée saturée bouillante de l'amine et d'acide picrique : cristaux jaunes, F. = 195° (déc.) (corr.).

Azote. — $S = 0,1202$; $N = 15,2 \text{ cm}^3$ à 18^0 et 757 mm . D'où : $N \text{ o/o} = 14,48$. Calculé pour $C^{14}H^{13}O^7N^4Cl$: $N = 14,57$.

L'anhydride acétique donne un dérivé *monoacétylé* $F. = 181^0$ (corr.) de composition $C^{10}H^{12}ONCl$ comme le montre l'analyse :

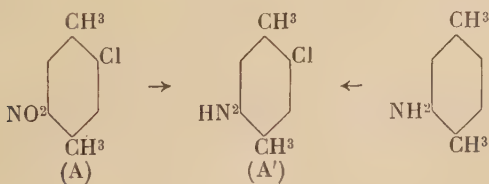
$S = 0,0806$; $N = 5 \text{ cm}^3$ 15 à 19^0 et 754 mm . 7. D'où : $N \text{ o/o} = 7,10$. Calculé pour $C^{10}H^{12}ONCl$: $N = 7,17$.

et le chlorure de benzoyle fournit le dérivé *benzoylé* $F. = 163^0$ (alc.).

Analyse. — I. $S = 0,1979$; $N = 10 \text{ cm}^3$ 0 à 21^0 et 752 mm ; II. $S = 0,0614$; $CO^2 = 0,1558$; $H^2O = 0,0290$. D'où trouvé o/o : $N = 5,6$; $C = 69,2$; $H = 5,24$. Calculé pour $C^{15}H^{14}ONCl$; $C = 69,36$; $N = 5,39$; $H = 5,39$.

Les propriétés de cette base sont semblables à celles de la seule chloroparaxylylidine décrite jusqu'ici et qui a été obtenue successivement par Jannasch, Bamberger, puis Wheeler et Morse. Ces derniers auteurs l'ont obtenue en chlorant dans l'acide acétique glacial, l'acétyl-*p*-xylidine et ont montré qu'il se forme ainsi le chloro 5-amino-2-xylène 1.4 (cf. historique). Pour lever les derniers doutes, j'ai préparé un échantillon de chloro 5 amino 2 xylène 1.4 d'après les indications de Wheeler et Morse et je l'ai comparé directement au produit de réduction du chloro nitro *p*-xylène.

L'identité des points de fusion des 2 bases, des dérivés acétylés, benzoylés et des picrates démontre qu'il s'agit bien du chloro 5 amino 2 xylène 1.4 et par conséquent, le dérivé nitré cristallisé décrit plus haut est le *chloro 5 nitro 2 xylène 1.4* (A).



Réduction du chloro nitro xylène liquide.

La même méthode de réduction a été appliquée au dérivé nitré liquide. On obtient ainsi une amine huileuse, de même composition centésimale que l'amine F. = 93° , mais qui est manifestement formée d'un mélange d'isomères. Les premiers essais de distillation fractionnée ne m'avaient pas paru susceptibles de séparer des produits purs et cristallisés. Au contraire, la transformation du produit en chlorhydrate et la cristallisation fractionnée de celui-ci permettent d'isoler un premier constituant cristallisé. A cette fin, on dissout 1,3 parties d'amine dans 1 p. ClH à 22° Bé et 5 p. d'eau bouillante. Par refroidissement, il se dépose des cristaux blancs d'un chlorhydrate peu soluble. Essorés et décomposés par un alcali, ces cristaux fournissent une huile qui, par un séjour prolongé dans une glacière, se prend en une masse d'aiguilles blanches. Débarrassées par pression de l'huile qui les enrobe, puis recristallisées dans l'éther de pétrole, ces aiguilles fondent à 39° - 40° , bouillent à 132° - 133° /15 mm. et présentent à l'analyse la composition $C^8H^{10}NCl$ d'une chloro-paraxylidine B' isomère de A'.

I. S = 0,1403; CO_2 = 0,3174; H_2O = 0,0812. II. S = 0,2196. N = 17 cm³ 0 à 18° et 766 mm. III. S = 0,2241; $ClAg$ = 0,2084. D'où trouvé o/o: C = 61,7; H = 6,4; N = 8,96; Cl = 22,99. Calculé pour $C^8H^{10}NCl$: C = 61,75; H = 6,43; N = 9,0; Cl = 22,83.

Cette amine est caractérisée par les dérivés fonctionnels suivants:

Dérivé acétylé $C^{10}H^{12}ONCl$. — Aiguilles blanches, F.: 171 (alc.).

Analyses. — I. S = 0,1781; N = 11,6 à 18° et 756 mm. II. S = 0,0635; CO_2 = 0,1446; H_2O = 0,0362. D'où trouvé o/o: N = 7,2; C = 61,0; H = 6,3. Calculé pour $C^{10}H^{12}ONCl$; N = 7,17; C = 60,76; H = 6,1.

Dérivé benzoylé $C^{15}H^{14}ONCl$, F. : 177^0 en aiguilles blanches (ac. acét.).

Analyses. — I. S = 0,0582 ; CO_2 = 0,1471 ; H_2O = 0,0270.
II. S = 0,1796 ; N = $8^{\circ}cm^3$ 10 à 18^0 et 757 mm. D'où trouvé :
C = 69,17 ; H = 5,18 ; N = 5,18. Calculé pour $C^{15}H^{14}ONCl$:
C = 69,36 ; H = 5,39 ; N = 5,39.

Picrate $C^{14}H^{13}O^7N^4Cl$. — Aiguilles jaunes, F. : 171 (déc.).

Azote : S = 0,0946 ; N = $12^{\circ}cm^3$ 4 à 18^0 et 756 mm. ; N o/o = 14,87.
Calculé : 14,57.

CONSTITUTION DE L'AMINE B'.

SYNTHÈSES DES CHLORONITRO p-XYLÈNES

Pour déterminer la constitution de cette base nouvelle, je me suis adressé aux méthodes synthétiques. En effet, les isomères du dichloro-2.5-paraxylène et leurs dérivés n'étaient pas connus et la méthode utilisée par Wheeler et Morse pour le chloro-5-amino-2-xylène-1.4 ne pouvait être utilisée avec les amines isomères.

La voie la plus naturelle pour ces synthèses m'a paru celle qui consistait à préparer les nitroparaxylidines, toutes trois déjà connues, que la réaction de Sandmeyer devait transformer en dérivés chloronitrés de constitution certaine.

Comme on connaît la grande influence directrice du chlore pour les positions ortho et para, je pensais que l'amine B' isolée plus haut dérivait du dérivé ortho-chloronitré, c'est pourquoi je me suis préoccupé en premier lieu de réaliser la synthèse de ce produit. Mais on verra plus loin que cette synthèse a prouvé que l'amine B' ne dérive pas de l'ortho-chloro-nitro-*p*-xylène, mais au contraire de l'isomère méta.

Préparation du nitro 3 amino 2 xylène 1.4

Le nitro-3-amino-2-diméthyl-1.4 benzène peut s'obtenir *a priori* par réduction partielle du dinitro-2.3 *p*-xylène ou par nitration de la *p*-xylidine. La première de ces méthodes

nécessite la préparation du dinitro-2.3-*p*-xylène qui se forme dans la nitration du *p*-xylène à côté de quantité presque égale de dérivé dinitré 2.6 et il ne semble pas qu'on puisse séparer facilement ces isomères. La deuxième méthode est indiquée par Nœlting⁽¹⁾ en termes malheureusement très succincts : « une grande quantité de cette amine, dit-il, a été préparée en nitrant l'acétylamino-*p*-xylène en solution sulfurique, vers 50°, puis séparant les isomères *o* et *p*-nitrés, après hydrolyse, par la vapeur d'eau ». Or, ce sont là les seules indications que l'on trouve dans la littérature courante et le point de fusion de cette base n'est même mentionnée nulle part. Les premiers essais réalisés d'après ces données ne m'ont fourni que des produits huileux paraissant peu homogènes. L'emploi comme agent de nitration de l'anhydride acétyl nitrique de Pictet ne m'a pas semblé plus favorable. C'est alors que j'ai pensé à demander à l'Ecole de Chimie de Mulhouse s'il ne restait pas trace des travaux de Nœlting et M. Battegay, Directeur de cette Ecole a eu l'obligeance de me confier la thèse de M. Holzach *Ueber Nitroindazolen* où se trouve décrite la préparation de l'*o*.nitro-xylidine. Que M. Battegay reçoive ici mes meilleurs remerciements.

Je reproduis ci-dessous la préparation de la nitro-3-xylidine-1.4.2 d'après les données de Holzach avec une légère modification :

On dissout vers 50° 100 g. d'acétyl-*p*-xylidine dans 300 g. de SO⁴H² conc. et y introduit peu à peu 60 g. de NO³H à 40° Bé et 60 g. de SO⁴H² à 66° Bé en maintenant la température à 50°. Vers la fin de l'introduction, la masse cristallise. On laisse en contact 1/4 d'heure, puis ajoute 150 cm³ d'eau et chauffe au bain-marie pour provoquer l'hydrolyse du groupe acétyle. Au bout de 3 à 5 heures, lorsque l'eau ne provoque plus de précipitation, on étend à 1 lit. 5 avec de l'eau et entraîne à la vapeur surchauffée (Holzach indique qu'on neutralise deux tiers de

(1) NÖLTING et THESMAR. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 35 (1902), 640.

l'acide, mais cela m'a semblé défavorable à la pureté du produit). Il passe ainsi uniquement l'*isomère o-nitré* sous forme d'une huile orangée qui, abandonnée dans une glacière, cristallise en magnifiques aiguilles $F. = 36^{\circ}$. Comme il est nécessaire d'utiliser 6 à 7 litres d'eau pour entraîner toute l'amine, il est bon d'agiter ces eaux avec de la benzine pour extraire l'amine dissoute et on obtient ainsi au total, 35 g. d'*o-nitro-xylidine*.

Cette amine donne, conformément aux indications de Holzach, un *dérivé acétylé* $C^{10}H^{12}O^3N^2F. = 190^{\circ}$ qui s'obtient en traitant 1 partie d'amine par 2 parties d'anhydride acétique additionné d'une goutte H^2SO^4 .

Azote. — I. $S = 0,0756$; $N = 9 \text{ cm}^3$ 35 à 20° et 740 mm.
II. $S = 0,0616$; $N = 7,45$ à 20° et 758. D'où : $N = 13,70$. Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3N^2$: $N = 13,6$.

Dans le ballon reste le sulfate de *p-nitro-xylidine* à peu près pur, d'où par neutralisation, il est facile d'isoler la *p-nitro-xylidine* $F = 144^{\circ}$ (Rendement = 60-70 g.).

Transformation de la nitroxylidine en chloronitroxylène.

La diazotation du nitro-2-amino-3-xyène semblait présenter quelques difficultés, puisque Holleman et Chouffør ⁽¹⁾ indiquent qu'ils n'ont pu l'effectuer par suite de l'insolubilité de la base dans les acides.

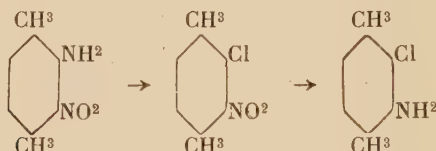
La méthode suivante donne cependant de très bons résultats : on malaxe dans un mortier 1/10^e mol. d'amine (16 g. 6) avec 30 cm³ HCl à 22° Bé, on ajoute encore 30 cm³ d'HCl puis 200 g. de glace pulvérisée. On introduit vers 0° et d'un seul coup la quantité théorique de nitrite dissous dans un peu d'eau. L'amine se dissout rapidement presque complètement. On laisse au repos 1/4 d'heure, filtre et verse dans une solution cuivreuse froide obtenue comme indiqué page 14.

(1) *Chem. Zentr.*, 1 (1925), 2486.

Le dégagement d'azote commence aussitôt et il se forme un précipité cristallin jaune orangé qui est filtré ou entraîné à la vapeur. Les cristaux sont purifiés par lavage à la soude et recristallisation dans l'alcool d'où ils se déposent en aiguilles jaunes, $F. = 56^{\circ}$, $Eb_{15} = 136^{\circ}$.

Analyses. — I. $S = 0$ g. 1050; $CO^2 = 0$ g. 2008; $H^2O = 0,0440$. II. $S = 0,2333$; $ClAg = 0,1819$. III. $S = 0,1992$; $N = 13$ cm³ à 22° et 765 mm. D'où trouvé o/o : $C = 51,88$; $H = 4,6$; $Cl = 19,28$; $N = 7,45$. Calculé pour $C^8H^8O^2ClN$: $C = 51,75$; $H = 4,3$; $Cl = 19,14$; $N = 7,56$.

Ces chiffres correspondent à la composition $C^8H^8O^2NCl$ du *chloro 2 nitro 3 diméthyl 1.4 benzène*. Rendement : 12 à 14 g. de dérivé chloro nitré à partir de 16 g. d'amine, soit 78-80 o/o de la théorie.



La réduction de ce dérivé fournit le *chloro 2 amino 3 xylène 1.4* en aiguilles blanches, $F. = 41^{\circ}$ (éther de pétrole), $Eb_{15} = 126-127^{\circ}$.

Analyses. — I. $S = 0,0945$; $CO^2 = 0,2132$; $H^2O = 0,0558$. II. $S = 0,1557$; $ClAg = 0,1460$. III. $S = 0,1780$; $N = 14,0$ à 18° et 755 mm. D'où trouvé : $C = 61,60$; $H = 6,57$; $Cl = 23,1$; $N = 8,97$. Calculé pour $C^8H^{10}NCl$: $C = 61,75$; $H = 6,43$; $N = 9,0$; $Cl = 22,83$.

Contrairement à ce qui était prévu, cette base est différente de l'amine B' décrite plus haut. Cette non-identité est confirmée par les dérivés caractéristiques suivants de la nouvelle base :

Picrate $F. = 120^{\circ}$ (alc.) (déc.).

Analyse. — $S = 0,01108$; N 14 cm³ à 19° et 764. Trouvé o/o : $N = 14,45$. Calculé pour $C^{14}H^{13}O^7N^4Cl$: $N = 14,57$.

Dérivé acétylé $F. = 179^{\circ}$.

Analyses. — I. $S = 0,0789$; $CO^2 = 0,1776$; $H^2O = 0,0455$.
 II. $S = 0,1380$; $N = 8,50$ à 19^0 et 766 mm. D'où trouvé o/o :
 $C = 61,40$; $H = 6,4$; $N = 7,10$. Calculé pour $C^{10}H^{12}ONCl$:
 $C = 60,76$; $H = 6,0$; $N = 7,07$.

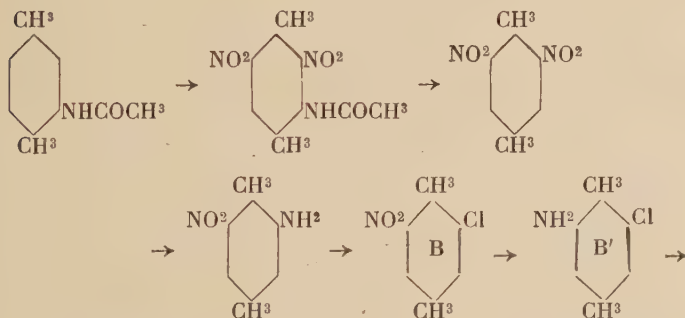
Dérivé benzoylé F. = 144^0 .

Analyses. — I. $S = 0,1312$; $N = 6$ cm³ 10 à 18^0 et 765 mm.
 II. $S = 0,0652$; $CO^2 = 0,1667$; $H^2O = 0,0334$. D'où trouvé :
 $N = 5,37$; $C = 69,73$; $H = 5,7$. Calculé pour $C^{18}H^{14}ONCl$:
 $C = 69,36$; $H = 5,39$; $N = 5,39$.

Il en résulte forcément que l'amine B' ne peut être que le *chloro 2 amino 6 xylène 1.4* comme je l'ai contrôlé directement par la synthèse :

Synthèse du chloro 2 nitro 6 xylène 1.4.

J'ai préparé dans ce but le nitro 6 amino 2 xylène 1.4 d'après la méthode de Sohn ⁽¹⁾ perfectionnée par Stephenson et Robers ⁽²⁾ et qui consiste en la suite des réactions suivantes :



La nitro xylidine F. = 96^0 ainsi obtenue a été traitée par la méthode de Sandmeyer comme indiqué plus haut et fournit avec un rendement de 70-75 o/o le *nitro 6 chloro 2 diméthyl 1.4 benzène (B)* aig. jaunes, F. = 36^0 (alc. méthyl.) $Eb_{15} = 133^0-135^0$.

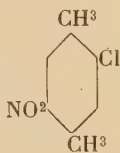
⁽¹⁾ Ber. d. Chem. ges, 40, (1916), 621.

⁽²⁾ J. Chem. Soc. London, (1930), 314.

Analyse. — I. $S = 0,0751$; $CO^2 = 0,1426$; $H^2O = 0,0304$. II. $S = 0,2493$; $N = 16 \text{ cm}^3$ 7 à 19^0 et 750 mm . III. $S = 0,1021$; $ClAg = 0,0777$. D'où trouvé o/o : $C = 51,79$; $H = 4,5$; $N 7,61$; $Cl = 18,8$. Calculé pour $C^8H^8O^2NCl$: $C = 51,75$; $H = 4,3$; $N = 7,56$; $Cl = 19,1$.

La réduction de ce dérivé nitré fournit l'*amino 6 chloro 2 diméthyl 1.4 benzène*. $F. = 39^0-40^0$ identique avec la base B' isolée de l'huile et dont les dérivés sont identiques à ceux de cette dernière qui en fixe la constitution.

Synthèse du nitro 5 chloro 2 xylène 1.4.

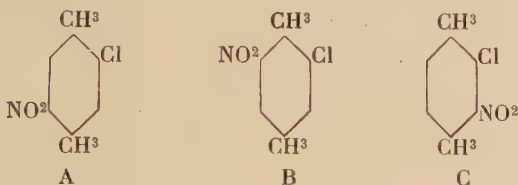


En possession d'une grande quantité de nitro-5-*p*-xylidine 1.4.2 j'en ai profité pour réaliser également la synthèse du chloro 2 nitro 5 xylène 1.4 (A). Cette synthèse s'effectue comme celle du dérivé ortho chloro nitré et fournit effectivement des cristaux jaunes $F. = 78^0$ absolument identiques aux cristaux A, ce qui en confirme la constitution.

Le tableau suivant résume les propriétés des chloro-nitro-*p*-xylènes isomères et des amines qui en dérivent :

Constitution	P. F.	Eb ₁₅	Amine		Dér. benzoylé	Dér. acétylé	picrate
			F.	Eb ₁₅			
A	78°	139°-140°	92° 93°	136°	163°	181°	195°
B	36°	133°-134°	39°-40°	133°	177°	171°	171°
C	56°	136°-137°	41°	127°	144°	179°	120°

Constitution des nitrés :



Il résulte de ce qui précède que parmi les produits de nitration du chloro para xylène, on a isolé ou caractérisé les dérivés méta et parachloronitrés. Il était intéressant de savoir si l'isomère ortho faisait totalement défaut et de connaître, au moins approximativement, l'importance relative des isomères formés. C'est pourquoi j'ai poussé plus loin l'analyse du mélange des amines liquides. Cette recherche a été facilitée par la connaissance des propriétés des trois isomères, révélées par les synthèses décrites ci-dessus.

Séparation des chloroxylinidines isomères.

Il est à remarquer, en premier lieu, que le dérivé ortho chloro-aminé présente un point d'ébullition de 7° inférieur à celui de l'isomère méta alors que celui-ci bout seulement 3°-4° en dessous de l'isomère para. Cette différence de 7° quoique faible, devait permettre une séparation par distillation fractionnée.

En effet, en distillant lentement, avec une colonne Vigreux, le mélange huileux des chloroxylinidines isomères, on recueille une fraction de tête, passant avant 130°, sous 15 mm. Un deuxième fractionnement de cette portion suffit déjà pour permettre d'isoler par congélation, une certaine quantité de dérivé ortho chloré cristallisé.

Voici à titre d'exemple la marche d'une telle distillation effectuée sous une pression de 17 mm. Hg.

250 g. d'huile donnent (durée 2 h.) :

De 127°-130°	22 g.
130°-134°	75 g.
134°-137°	70 g.
137°-142°	80 g.
	247 g.

Au deuxième tour, on obtient une fraction de tête de 35 g. d'où on retire 20 g. d'amine ortho chlorée, F. = 41°.

Un autre mode de séparation, d'ailleurs plus rapide, est fourni par la cristallisation fractionnée des chlorhydrates. Ainsi, une opération de nitration a fourni un mélange de 175 g. de para nitro chloro xylène cristallisé et 130 g. d'huile. L'huile, après réduction, est transformée en chlorhydrate et celui-ci soumis à la cristallisation fractionnée d'après la méthode indiquée précédemment. La portion la moins soluble fournit 37-40 g. de dérivé méta chloré et les eaux-mères donnent 22-25 g. de dérivé o-chloré.

Par la confrontation de ces résultats avec ceux d'expériences analogues, il est permis d'estimer qu'il se forme en gros :

60-70 o/o de dérivé <i>p</i> -chloronitré
15-20 o/o de dérivé <i>m</i> -chloronitré
10 o/o de dérivé <i>o</i> -chloronitré

ESSAI DE CALCUL DES PROPORTIONS THÉORIQUES

Quoique ces résultats soient approximatifs, ils sont intéressants à rapprocher de ceux que Holleman et ses élèves ont obtenus dans la nitration du chlorobenzène et des chloro toluènes, résultats rappelés dans le tableau ci-dessous :

Nitration du :

	1.2	1.3	1.4	
Chlorobenzène .	30 o/o	0 o/o	70 o/o	
Chlorotoluène	1.2.5	1.2.4	1.2.6	1.2.3
[CH ³ : Cl = 1 : 2]	43.4 o/o	17 o/o	20 o/o	18,9 o/o

Chlorotoluène	1.3.2	1.3.4	1.36.
[CH ³ : Cl = 1 : 3]	8 o/o	32,2 o/o	58,9 o/o
Chlorotoluène	1.4.2	1.4.3	
[CH ³ : Cl : 1.4].	58 o/o	42 o/o	

Or, on sait que Holleman ⁽¹⁾ a proposé un mode de calcul des isomères formés dans la nitration des chlorotoluènes et que je rappellerai rapidement.

Holleman explique, en effet, la formation en quantité différente des isomères par les vitesses inégales de substitution des hydrogènes du benzène. On peut admettre que le substituant déjà présent exerce sur le substituant nouveau des forces K_o , K_m , K_p , le dirigeant inégalement vers les positions o , m , p . Les vitesses de substitution seraient proportionnelles à ces forces; par suite aussi les quantités des isomères formés. Si on envisage l'introduction d'un substituant C dans un benzène disubstitué C⁶H⁴A.B. Holleman suppose que la connaissance des deux réactions C⁶H⁵A + C et C⁶H⁵B + C suffit à calculer la réaction C⁶H⁴AB + C. Soient K_o^A , K_m^A , K_p^A , les actions exercées sur C par A vers les positions o , m , p , et de même, K_o^B , K_m^B , K_p^B , pour B. Supposons pour fixer les idées, que A et B soient en ortho l'un de l'autre et examinons les forces dirigeant C vers chacune des places libres.

Pour la place 3, C est sous l'influence des forces $1/2 K_m^A$ et K_o^B , car il y a deux places en m de A et une seule en o de B.



⁽¹⁾ HOLLEMAN, *Direkte Einführung von substituenten in Benzolkern*, (1910). Leipzig, Veit et comp.; WIBAUT, *Rec. Tr. Chim. P. B.*, 32 (1913), 245; HOLLEMAN, *Rec. Tr. Chim. P. B.*, 34, (1915), 204; LOBRY DE BRUYN, *Rec. Tr. Chim. P. B.*, 36, (1917), 126.

Pour 4, on a K_p^B et $1/2K_m^B$.

Pour 5, on a $1/2K_m^A$ et K_p^B .

Pour 6, on a K_o^A et $1/2K_m^B$.

mais, si A et B sont différents, leurs influences sont différentes et il est nécessaire de faire intervenir un coefficient x pour obtenir l'effet résultant.

Des valeurs proportionnelles à K_o^A , K_m^A , K_p^A ..., sont connues par les substitutions C dans C^6H^5A et C^6H^5B . La comparaison des expressions ainsi formées avec les chiffres trouvés expérimentalement donne un système d'équations en x qui doit, si les hypothèses sont justes, posséder une seule solution. En effet, dans les cas de l'o chlorotoluène, Holleman a trouvé les valeurs assez voisines :

$$x_1 = 1,35$$

$$x_2 = 1,69$$

$$x_3 = 1,70$$

$$x_4 = 1,34$$

Prenant comme base la valeur moyenne $x = 1,47$, on en déduit alors les proportions théoriques d'isomères aussi bien pour l'ortho chloro toluène que pour ses isomères.

Voici les résultats du calcul :

Chloro toluène 1.2 :

1.2.5	42,5 o/o
1.2.4	15,4 »
1.2.6	23,4 »
1.2.3	18,7 »

Chloro toluène 1.4 :

1.4.2	54,6 »
1.4.3	45,4 »

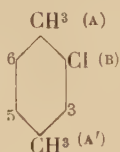
Chloro toluène 1.3 :

1.3.2	12,9 »
1.3.4	25,9 »
1.3.5	2,0 »
1.3.6	59,2 »

Les résultats sont en très bonne concordance avec les résultats expérimentaux rappelés page 30. Cependant, il faut noter que l'accord a lieu, dans le cas surtout des dérivés du chloro 3 toluène à la condition de faire l'addition des forces suivant les règles vectorielles, en les considérant comme portées par les droites joignant le substituant présent à la place envisagée.

Il est assez remarquable en outre que le même mode de calcul vient d'être appliqué avec succès par Wibaut et Gerling ⁽¹⁾ dans le cas de la nitration des bromotoluènes. Ceci m'a engagé à appliquer cette méthode aux chloropara-xylènes. La présence de deux substituants identiques devait faciliter le calcul. Pour effectuer celui-ci, j'ai adopté les chiffres de Holleman pour la nitration du chlorobenzène et du toluène ainsi que le rapport $x = 1,5$ finalement adopté par le même auteur.

Les forces agissantes sont alors :



$$\text{en 3.} \quad \dots \quad \frac{1}{2} \vec{K}_m^A + \frac{1}{2} \vec{K}_o^{A'} + x \vec{K}_o^B$$

$$\text{en 5.} \quad \dots \quad \frac{1}{2} \vec{K}_o^{A'} + \frac{1}{2} \vec{K}_m^A + x \vec{K}_p^B$$

$$\text{en 6.} \quad \dots \quad \vec{K}_o^A + \vec{K}_m^{A'} \quad (\vec{K}_m^B = 0)$$

Le moyen le plus rapide d'avoir les valeurs des résultantes

(¹) WIBAUT et GERLING. *Réc. Tr. ch. P. B.* [4], 15, 1934

est la méthode graphique qui donne instantanément les valeurs :

$$\left. \begin{array}{l} \text{en 3.} \quad . \quad . \quad 45 \\ \text{en 5.} \quad . \quad . \quad 128 \\ \text{en 6.} \quad . \quad . \quad 60 \end{array} \right\} \text{ qui, ramenées en o/o } \left\{ \begin{array}{l} 19 \text{ o/o} \\ 55 \text{ o/o} \\ 26 \text{ o/o} \end{array} \right.$$

233

Ces valeurs sont, à première vue, assez éloignées des valeurs trouvées, mais on peut facilement en discerner les raisons. En premier lieu, les chiffres de Holleman qui m'ont servi de base sont établis pour des nitrations par l'acide nitrique seul et vers -10° à 0° et on sait que les conditions de la nitration peuvent influencer sur les proportions d'isomères. En outre, dans la méthode de sommation employée, on a attribué au chloro-*p*-xylène une structure symétrique. S'il est légitime d'attribuer au benzène le schéma d'un hexagone régulier, il n'est pas certain qu'on ait le droit de faire de même pour des dérivés substitués dissymétriques. Enfin, on a négligé l'influence réciproque possible des substituants présents. Quoi qu'il en soit, l'extension de la méthode d'Hollemann permet d'avoir des indications qualitatives sur l'importance des différents isomères. Elle rend parfaitement compte en particulier, de l'augmentation de la proportion de dérivé méta-chloronitré aux dépens de celle d'isomère ortho-chloronitré, fait en apparence singulier. Ces faits gagneraient d'ailleurs à être précisés par des recherches plus précises sur la proportion relative des isomères formés. Mais il s'agit là d'un travail rendu d'autant plus difficile qu'aux trois isomères à étudier, viennent s'ajouter de très notables quantités de produits secondaires, comme on le verra dans la partie suivante.

DEUXIÈME PARTIE

PRODUITS SECONDAIRES FORMÉS PAR L'ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LE MONOCHLOROPARAXYLÈNE

Dès le début de mes recherches, je fus frappé par plusieurs particularités de la nitration du chloroparaxylène et, grâce à la quantité importante des matières mises en jeu je pus arriver à isoler presque complètement les différents produits obtenus.

C'est qu'en effet la nitration du chloroxylène n'est totale qu'à condition d'utiliser un très grand excès d'acide nitrique et une grande quantité d'acide sulfurique. D'autre part, le mélange sulfonitrique résiduaire, décèle au contact de l'eau, la présence d'une importante proportion d'oxyde d'azote dû à la réduction d'une partie de l'acide nitrique. Enfin, le rendement en amine dans la réduction de l'huile brute étant nettement inférieure au rendement obtenu avec les cristaux, il devenait évident que cette huile renfermait des produits secondaires en quantités notables.

Le lavage de cette huile à la soude permet déjà d'en extraire les produits acides en quantités très faibles (1 o/o env.). En neutralisant progressivement les eaux alcalines de lavage, on observe la précipitation d'un produit jaune gommeux qu'il est aisé de séparer, puis d'un produit solide blanc, soluble dans le bicarbonate de Na et qui, recristallisé dans l'eau alcoolique présente le point de fusion constant de 196⁰-200⁰ (déc.). L'analyse lui attribue la formule $C^8H^7ClO^2$ d'un *acide chloro-méthyl-benzoïque* :

Analyse. — I. S = 0,0850 ; CO^2 = 0 g. 1757 ; H^2O = 0,0309.
II. S = 0,1378 ; AgCl = 0,1160. D'où trouvé o/o : C = 56,38 ;

H = 4,0; Cl = 20,81. Calculé pour $C^8H^7ClO^2$; C = 56,30; H = 4,1; Cl = 20,85.



et son point de fusion montre qu'il s'agit de l'acide *chloro 3 méthyl 4 benzoïque* formé par l'oxydation du groupe méthyle le plus éloigné du chlore (¹). Or, il est remarquable qu'en abandonnant à l'air l'huile renfermant les isomères nitrés, il se dépose peu à peu des aiguilles blanches absolument identiques avec cet acide et provenant de l'oxydation à l'air d'un produit intermédiaire. Il est alors très facile de mettre en évidence la présence d'aldéhyde dans ce liquide, par agitation avec du bisulfite de sodium en solution concentrée. Il se forme très rapidement un abondant précipité blanc, qu'on essore, lave à l'alcool, puis à l'éther. Décomposé par un alcali, ce dérivé bisulfitique fournit une huile jaunâtre épaisse qui, soumise à la distillation fractionnée, dans le vide, donne deux fractions essentielles, l'une bouillant vers 120° sous 15 mm., l'autre vers 170° sous la même pression.

Première fraction Eb₁₅ = 120°.

La première fraction se solidifie par refroidissement en aiguilles blanches F. = 30° (éther de pétrole) ayant la composition C^8H^7ClO d'un *aldéhyde chloro méthylbenzoïque*.

Analyse. — I. S = 0,1066; CO² = 0,2423; H²O = 0,0430.
II. S = 0,1257; AgNO³ N/10 = 7 cm³ 90. D'où trouvé o/o :
C = 62,00; H = 4,4; Cl = 22,3. Calculé C = 62,3; H = 4,5; Cl = 23,05.

(¹) L'isomère fond en effet à 155°.

Cet aldéhyde est caractérisé par les dérivés fonctionnels suivants :

Oxime, C^8H^8ONCl F. = 95^0 (corr.).

Analyse. — S = 0,1208 ; N = 8 cm³ 80 à 20° et 776. D'où trouvé : 8,35. Calculé 8,27.

Semi-carbazone $C^9H^{10}ON^3Cl$ F. = 270^0 (corr.-déc.).

Analyse. — S = 0,0557 ; N = 9,7 à 20° et 754 mm. Trouvé N = 19,6. Calculé 19,8.

Phénylhydrazone $C^{14}H^{13}N^3Cl$, F. = 118^0 (corr.).

Analyse. — S = 0,074 ; N = 7,35 à 20° et 754 mm. ; N 0/0 = 11,2. Calculé 11,4.

p-Nitro phényl hydrazone $C^{14}H^{12}O^2N^3Cl$ F. = 230^0 .

Analyse. — S = 0,0896 ; N = 11,40 à 22° et 762 mm. N = 14,4. Calculé 14,5.

La constitution de cet aldéhyde, rendue probable par suite de la formation d'acide chloro 3 méthyl 4 benzoïque par contact de l'huile primitive avec l'oxygène de l'air devient évidente par la réaction de Cannizzaro : 10 g. d'aldéhyde sont agités avec 30 cm³ de potasse à 50 0/0 pendant 1 heure à 50°. La masse pâteuse est étendue d'eau, l'huile neutre formée est extraite à l'éther et la solution alcaline acidifiée, laisse déposer l'acide chloro 3 méthyl 4 benzoïque F. : 196^0 déjà obtenu plus haut. L'éther évaporé, le résidu distille dans le vide de 15 mm. à 135^0 - 136^0 et se solidifie lentement en aiguilles F. = 29^0 (éther de pétrole) ayant la composition C^8H^9ClO d'un alcool *chloro 3 méthyl 4 benzoïque*.

Analyse. — I. S = 0,2136 ; CO² = 0,4832 ; H²O = 0,1113.
II. S = 0,0791 ; ClAg = 0,0706. D'où C = 61,70 ; H = 5,9 ; Cl = 22,1. Calculé C = 61,34 ; H = 5,75 ; Cl = 22,68.

La fonction alcool est caractérisée par son *phényl uréthane* $C^{15}H^{24}O^2NCl$ qui s'obtient en portant à l'ébullition pendant quelques minutes un mélange en proportions moléculaires d'alcool et d'isocyanate de phényle.

Cristaux blancs (alcool) F. = 95° .

Azote. — S = 0,1112. N = 4,90 à 17° et 746 . D'où N = 4,99. Calculé : 5,05.

Deuxième fraction Eb₁₅ = 170° .

Quant à la fraction aldéhydique de point d'ébullition plus élevé, elle se présente sous forme d'un mélange de cristaux et d'huile. Les cristaux sont séparés et purifiés par cristallisation dans l'alcool. Ils fondent à 100° - 101° et leur composition est celle d'un aldéhyde chloro nitro méthylbenzoïque : $C^8H^6O^3NCl$.

Analyse. — I. S = 0,0933; CO^2 = 0,1654; H^2O = 0,0264. II. S = 0,1222; N = 7,65 à 20° et 744 mm. III. S = 0,880; $NO^3Ag N/10$ = 4 cm³ 42. D'où trouvé : C = 48,32; H = 3,2; N = 6,97; Cl = 17,8. Calculé : C = 48,10; H = 3,0; N = 7,0; Cl = 17,70.

Cet aldéhyde est caractérisé par les dérivés suivants :

Oxime $C^8H^7O^3N^2Cl$ aiguilles F. = 145° (corr.).

S = 0,0503; N = 5,75 à 20° et 756 mm.; N o/o = 13,10. Calculé 13,05.

Phénylhydrazone $C^{14}H^{12}O^2N^3Cl$. Cristaux rouges.
F. = 228° (corr.) (déc.).

S = 0,844; N = 10 cm³ 4 à 18° et 756 ; N o/o = 14,48. Calculé : 14,50.

Semicarbazone $C^9H^9O^3N^4Cl$ poudre jaune F. = 310° (déc.).

S = 0,0645; N = 11 cm³ 40 à 18° et 760 mm.; N o/o = 20,4. Calculé : 20,5.

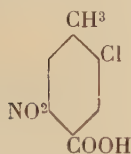
Pour déterminer la constitution de l'aldéhyde solide F. = 101° , j'ai utilisé les réactions suivantes. En premier lieu, je l'ai soumis à l'oxydation permanganique. Dans ce but, on fait bouillir 2 g. d'aldéhyde dans 50 cm³ d'eau contenant 1 g. de permanganate jusqu'à décoloration; on filtre

le bioxyde de manganèse et acidifie. Le produit blanc cristallisé est essoré, lavé et recristallisé dans l'eau alcoolique F. = 185°. Sa composition est celle d'un acide chloro nitro méthylbenzoïque.

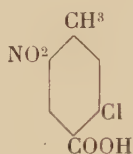


Analyse. — Azote : S = 0,1158 ; N = 6 cm³ 85 ; t. = 21° ; H = 748 mm. ; N o/o = 6,54. Calculé : 6,50.

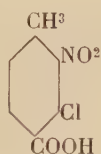
Parmi les 6 isomères, tous connus, ceux dont les points de fusion se rapprochent le plus sont ⁽¹⁾ :



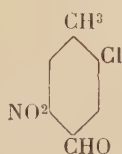
F = 184°-185°



F = 180°-181°⁵



F = 192°



I

L'acide chloro 3 méthyl 4 nitro 6 benzoïque F. = 184°-185° ; l'acide chloro 2 méthyl 4 nitro 3 benzoïque F. = 192° et l'acide chloro 3 méthyl 4 nitro 3 benzoïque F. = 180°-181°⁵. La constitution la plus probable est donc celle de l'acide chloro 3 méthyl 4 nitro 6 benzoïque entraînant la formule (I) pour l'aldéhyde. Ceci est confirmé par la synthèse de l'aldéhyde nitré qui s'effectue très simplement au départ du chloro 3 méthyl 4 benzaldéhyde obtenu précédemment. On dissout 1 g. de cet aldéhyde dans 3 g. de SO⁴H² concentré et ajoute la quantité théorique de NO³H à 48° Bé à température ordinaire, puis verse dans l'eau. Il se sépare quantitativement des cristaux F. = 101° identiques aux précédents, ce qui définit la position de l'atome de Cl, comme étant en ortho du CH³.

Quant à la place du groupe nitré, elle se trouve en ortho du groupe aldéhyde comme le démontre la formation de

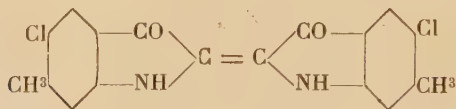
⁽¹⁾ Beilstein's, *Handb. d. org. Chem.* [4], 9, 503.

dichlorodiméthyl indigo par action simultanée de soude et d'acétone.

On dissout 10 g. d'aldéhyde dans 20 cm³ d'acétone et ajoute peu à peu 50 cm³ de NaOH à 5/0. Il se forme une coloration brune puis un précipité mordoré qu'on filtre et recristallise dans le nitro benzène. On obtient des aiguilles violettes, mordorées, infusibles, donnant une cuve jaune teignant le coton en violet peu solide au Cl mais solide à la lumière.

Dosage d'azote. — S = 0,784 ; N = 5 cm³ 5 à 20° et 756 mm. ; N o/o = 7,9. Calculé pour C¹⁸H¹²Cl²N²O² : N = 7,8.

Il résulte de l'ensemble de ces faits que l'aldéhyde F. : 101° possède la constitution du *chloro 3 méthyl 4 nitro 6 benzal-déhyde* et le dichloro diméthyl indigo celle du *dichloro-5.5' diméthyl-6.6' indigo*.



L'huile qui accompagne les cristaux d'aldéhyde nitré possède également la composition d'un aldéhyde nitro chloro méthyl benzoïque.

Azote. — S = 0,0642 ; N = 3 cm³ 90 à 20° et 756. Trouvé o/o : N = 6,9. Calculé 7,0.

Elle n'a pu jusqu'ici être analysée complètement mais on peut y caractériser un aldéhyde isomère de l'aldéhyde F. : 101°. En effet, la phénylhydrazine donne un précipité d'où par cristallisation dans l'alcool on isole facilement un produit pur F. = 145°, ayant la composition d'une phénylhydrazone d'*aldéhyde chloro nitro méthylbenzoïque* :



Azote. — S = 0,0633 ; N = 8,05 ; t. = 19° ; H = 758 ; N o/o = 14,51. Calculé : 14,50.

Il est donc établi que la nitration du chloro paraxylène fournit une quantité assez importante (10 o/o environ) de composés aldéhydiques provenant de l'oxydation du groupe CH³ éloigné du chlore et de la nitration de cet aldéhyde.

Le fait que le CH³ le plus éloigné du Cl est seul oxydé est parfaitement conforme aux multiples exemples de la littérature, qui montrent que l'halogène préserve les chaînes latérales voisines (1).

Par contre, il se forme très peu de produits acides et on n'y a caractérisé nettement que l'acide chloro 3 méthyl 4 benzoïque. Or, l'oxydation des homologues du benzène lors de la nitration est un fait bien connu mais les seuls produits signalés, à ma connaissance, sont des produits phénoliques (2).

Je me suis demandé si cette oxydation partielle en aldéhyde était particulière au chloro paraxylène ou au contraire présentait un caractère général. J'ai donc nitré directement du paraxylène d'après les indications de Cain (3).

L'huile de nitration est lavée à l'eau et agitée avec du bisulfite de sodium. Il se forme-là aussi un dérivé bisulfitique mais son importance est beaucoup plus faible qu'avec le carbure chloré (1 à 2 o/o au lieu de 10).

Décomposé par le carbonate, ce dérivé bisulfitique fournit un mélange d'aldéhyde que la distillation dans le vide permet de séparer en une fraction liquide Eb₁₅ = 100°-105° et une solide Eb₁₅ = 140°-145°. F. 42°-43°. Le liquide est caractérisé comme étant de l'aldéhyde-*p*-toluïque par sa phényl-hydrazone F. = 108°, sa *p*.nitrophénylhydrazone F. = 196°.

(1) JACOBSEN, *Ber. D. Chem. Ges.*, **17** (1884), 2375 ; **18** (1885), 1761 ; **11** (1878), 364.

(2) NIELTING, *Ber. D. Chem. Ges.*, **18** (1885), 2670.

(3) CANNEL-CAÏN, *Produits intermédiaires...*, édit. française (1920), 36.

Azote de la phényl hydrazone. — $S = 0,0636$; $N = 7 \text{ cm}^3 70$; $t. = 23^0$; $H = 759 \text{ mm.}$ Trouvé : $N = 13,5 \text{ o/o.}$ Calculé : $13,35 \text{ o/o.}$

Les cristaux sont formés d'aldéhyde nitro 3 méthyl 4 benzoïque comme le montre la phénylhydrazone $F. = 105^0$.

Azote. — $S = 0,0569$; $N = 8 \text{ cm}^3 35 \text{ à } 24^0$ et 759 mm. d'où $N \text{ o/o} = 16,38$. Calculé : $16,47 \text{ o/o.}$

Et la *p*-nitrophénylhydrazone $F. = 223^0$.

Azote. — $S = 0,0538$; $N = 8 \text{ cm}^3 7$; $t. = 20^0$; $H = 762 \text{ mm.}$ $N \text{ o/o} = 18,46$. Calculé : $18,46$.

Ces points de fusion sont en bon accord avec ceux de Hanzlick (¹). La formation d'aldéhyde dans la nitration des homologues du benzène n'est donc pas un cas unique. D'ailleurs j'ai constaté que le mélange des nitroxylènes techniques tel qu'il se trouve après le lavage à l'eau contient lui aussi un peu de produits aldéhydiques caractérisés par la formation d'un précipité avec le bisulfite de Na. Cependant le mélange que j'ai eu entre les mains contenait beaucoup plus de produits acides que de produits aldéhydiques.

D'autre part, dans des travaux récents, Brady et Day signalent que la nitration du *p*-éthyltoluène s'accompagne de la formation de *p*-méthylacétophénone et de *p*-tolylacétaldéhyde. Plus récemment encore, Gangley et Le Fèvre ont obtenu des cétones dans la dinitration des chloro 3 et bromo 3 *p*-cymènes. L'oxydation en aldéhyde des chaînes latérales par le mélange sulfonitrique n'est donc pas un cas isolé et je me propose de revenir sur cette réaction.

(¹) HANZLICK et BIANCHI, *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 32 (1869), 1286. Ces auteurs indiquent cependant $F. = 112^0$ pour la phénylhydrazone de l'aldéhyde nitro-*p*-toluique.

(²) *J. Chem. Soc.* (janvier 1934), 121.

(³) *J. Chem. Soc.* (juin 1934), 848.

RÉSUMÉ

Pour résumer, j'indiquerai ci-dessous le traitement complet d'une nitration du chloro paraxylène en indiquant les proportions de chaque produit :

500 g. de chloro paraxylène fournissent 600 g. de dérivé nitré brut d'où on sépare 300 g. de nitré A cristallisé. L'huile (300 g.) agitée avec du bisulfite donne 150-175 g. du dérivé bisulfitique fournissant 60-70 g. d'aldéhyde composé de :

35-40 g. d'aldéhyde, F. = 30°,

15-20 g. d'aldéhyde nitré solide,

5-10 g. d'aldéhyde nitré liquide.

Les 200 g. d'huile restant sont réduits et donnent 110-120 g. d'amine d'où on sépare :

10-20 g. d'amine parachloré,

50-60 g. d'amine métachloré,

20-25 g. d'amine orthochloré.

Admettant le même rendement pour la réduction des 300 g. de nitré solide, on voit qu'on obtient environ :

200 g. d'amine para, soit 65 o/o,

60 g. d'amine méta, soit 20 o/o,

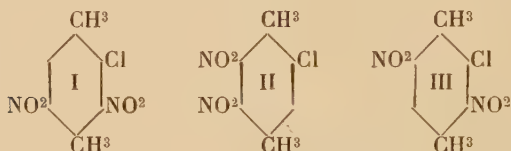
25 g. d'amine ortho, soit 8 o/o

et 15-20 g. de mélange, soit 7 o/o.

TROISIÈME PARTIE

DÉRIVÉS DINITRÉS DU CHLOROXYLÈNE

La formule du chloroparaxylène permet de prévoir l'existence de trois dérivés dinitrés comme le montrent les schémas ci-dessous :



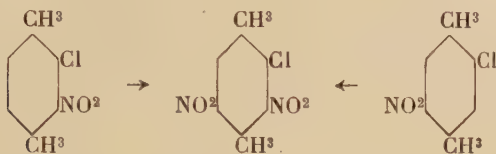
Disposant des trois chloroxylènes mononitrés purs, j'ai étudié l'action de l'acide nitrique sur chacun de ces corps.

La nitration de ces produits s'effectue simplement de la manière suivante:

On projette lentement 10 g. de nitro chloroxylène dans 50 cm³ de NO³H à 48° Bé refroidi vers 10°. Le produit se dissout avec dégagement de chaleur. On verse le tout dans l'eau, filtre et lave les cristaux. Dans ces conditions, le nitro 5 chloro 2 *p*-xylène et le nitro 3 chloro 2 *p*-xylène fournissent un seul et même produit : F. = 95° auquel l'analyse assigne la formule C⁸H⁷Cl(NO²)² d'un *chlorodinitro xylène*.

Analyse. — I. S = 0,0717; N = 8 cm³ 2 à 27° et H = 757 mm. II. S = 0,1039; 4 cm³ 53; NO³Ag N/10. III. S = 0,1224; CO = 0,1910; H²O = 0,0321. D'où trouvé o/o: N = 12,0; Cl = 15,5; C = 42,5 o/o; H = 2,9 o/o. Calculé : C = 41,65; H = 3,0; Cl = 15,4; N = 12,1;

dont la constitution ne peut être que celle du *chloro 2 dinitro 3.5 xylène 1.4* :



Ce produit est en outre identique au dinitrochloroxylène obtenu précédemment dans la nitration de l'acide chloro xylène sulfonique (p. 16).

Il est facile d'ailleurs d'effectuer une synthèse de ce produit à partir de la dinitro 3.5 xylidine 1.4.2 qui a servi à la préparation du nitro 2 chloro 6 xylène 1.4.

On dissout dans ce but 20 g. de dinitro 3.5 xylidine 1.4.2 dans 20 cm³ de SO⁴H² conc et y ajoute une solution de 15 g. de sulfate acide de nitrosyle (1/10^e m.) dans 10 cm³ SO⁴H². On ajoute 100 g. de glace pilée. Le produit reste dissous et on verse la solution dans 1/10^e mol. de chlorure cuivreux préparé comme plus haut. Le solide jaune qui se forme est séparé, lavé et recristallisé dans l'alcool. Il se montre alors identique au dinitrochloroxylène F. = 95° précédent.

La nitration du chloro 2 nitro 6 xylène 1.4 fournit dans les mêmes conditions un produit unique, cristallisant dans l'alcool et F. = 101° dont l'analyse correspond à un *chloro dinitro xylène* C⁸H⁷O⁴N²Cl.

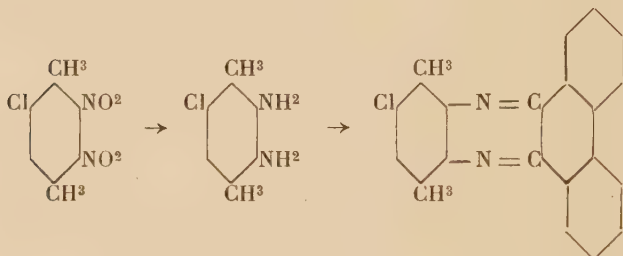
Analyse. — I. S = 0,066g ; N = 7 cm³ 05 à 20° = 754 m. ; II. S = 0,1380 ; AgCl = 0 g. 0830. D'où trouvé o/o : N = 12,0 ; Cl = 14,9. Calculé N = 12,1 et Cl = 15,4.

Pour déterminer la constitution de ce produit pour lequel deux formules sont possibles, j'ai réduit les deux groupes nitrés, ce qui réussit très bien ainsi : à une solution bouillante de 10 g. de dinitré dans 100 cm³ d'alcool (2 p.) aqueux (1 p.) additionnés d'un peu de CH³COOH, on ajoute peu à peu de la poudre de zinc jusqu'à disparition de toute

coloration de la solution (env. 20 g. de Zn). On filtre le ZnO et le zinc en excès et lave le précipité à l'alcool. La solution acidifiée est concentrée au bain-marie; quand l'alcool a presque totalement disparu, on neutralise par l'ammoniaque et il se précipite des aiguilles blanches F. = 50° auxquelles l'analyse donne la composition $C^8H^{11}N^2Cl$ d'un *chloro-diamino p-xylène*.

Analyse. — I. S. = 0,0584; N = 8,55; t. = 22°; H = 758 mm.; N o/o = 16,50 o/o. Calculé : 16,43 o/o. II. S = 0,1380; ClAg = 0,0832. D'où trouvé : Cl = 15,0. Calculé : 15,15.

La constitution de cette diamine est démontrée par la formation de *chloro-diméthylphénanthrazine*, $C^{22}H^{15}N^2Cl$, crist. jaunes F. = 235° (benzène) qui s'obtient par mélange de la solution acétique bouillante de la diamine et de phénanthrène quinone.



Dosage d'Azote. — Subst. = 0,0730; n = 5,40 cm³ à 15° et H = 764 mm. Trouvé. — N o/o = 8,7; Calculé = 8,8.

Il en résulte que le chloro-diamino-xylène est le *chloro-2-diamino-5.6-xylène-1.4* et que le dérivé dinitré qui se forme par nitration du nitro-6-chloro-2-xylène-1.4 est le *chloro-2-dinitro-5.6-xylène-1.4*.

Par suite la dinitration chloroparaxylène fournit un mélange des deux dérivés dinitrés précédents dont l'un, le dérivé dinitré 3.5 doit se trouver prépondérant. Seul, l'isomère dinitré 3.6 où les groupes nitro sont en para l'un de l'autre ne peut s'obtenir ainsi.

Chloro 2 nitro 6 amino 5 xylène

Ainsi qu'il résulte de ce qui précède le dérivé chloronitré le plus facile à obtenir est le chloro. 2. nitro. 5. paraxylène, et par suite le chloro. 2 amino 5 paraxylène.

Ayant préparé une assez grande quantité de cette base j'en ai étudié la nitration dans des conditions diverses; les résultats ont été les suivants.

L'acétylamino 5 chloro 2 xylène obtenu par chloruration de l'acétyl *p*-xylidine ou à partir du nitro 5 chloro 2 xylène par réduction et acétylation est susceptible d'être nitré avec la plus grande facilité; on dissout, dans ce but, lentement et en refroidissant fortement 50 g. d'acétyl-chloroxyldine broyée dans 150 cm³ NO³H à 48° Bé. Après introduction, on laisse la température monter à 50° puis verse dans l'eau glacée, il se sépare des cristaux blancs qui, lavés et recristallisés dans l'alcool, présentent le point de fusion constant de F. = 200°-200°⁵ et ont la composition d'un *acétylamino-chloro nitro xylène* C¹⁰H¹⁴O³N²Cl.

Dosage d'N : S = 0,0900 ; N = 9,25 ; t. = 25° ; H = 764 mm. ; Trouvé : N o/o = 11,48. Calculé : 11,55.

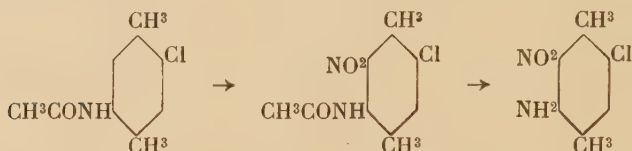
Par ébullition durant 24 heures de 75 g. de ce dérivé acétylé dans 500 cm³ alcool, 100 cm³ SO⁴H² conc. 100 cm³ eau, on obtient, par simple refroidissement du mélange, de magnifiques aiguilles orangées rouges (50 g.) F. = 100°-101° d'une *chloro nitro xylidine* : C⁸H⁹ClN²O².

Analyses. — I. S = 0,0763 ; CO² = 0,1347 ; H²O = 0,0326 ; II. S = 0,1158 ; N = 14 cm³ 5 ; t. = 17° ; H = 742 mm. III. S = 0,1010 ; AgNO³ N/10 = 5 cm³ ; d'où trouvé o/o : C = 48,2 ; H = 4,7 ; N = 14,1 ; Cl = 17,56. Calculé pour C⁸H⁹ClN²O² : C = 48,0 ; H = 4,5 ; Cl = 17,7 ; N = 14,0.

Cette base donne aisément avec le chlorure de benzoyle, un *dérivé benzoylé* C¹³H¹³O³N²Cl F. = 160° (alcool).

Dosage d'azote. — S = 0,0731 ; N = 6,05 à 25° et sous 755 mm. ; N o/o = 9,11. Calculé : 9,19.

La constitution de cette base est celle du *chloro 2 nitro 6 amino 5 diméthyl 1.4 benzène* comme le démontre l'expérience suivante :



on dissout 20 g. de base dans 100 cm³ SO⁴H² conc. ajoute 13 g. de sulfate acide de nitrosyle et verse sur 100 g. de glace puis fait bouillir dans 100 cm³ d'alcool jusqu'à cessation du dégagement d'azote. L'huile orangée qui se sépare est entraînée à la vapeur d'eau et on obtient des cristaux jaunes d'un chloro nitro xylène (9 g.) qui est identique au chloro 2 nitro 6 *p*-xylène F. = 36° obtenu de synthèse.

En outre, la réduction par le zinc, en milieu acétique de la chloro nitro xylidine précédente, fournit un chloro diamino xylène identique avec le chloro 2 diamino 5.6 xylène 1.4 décrit plus haut.

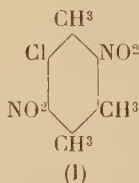
*Non-mobilité du chlore dans les mono
et dinitro chloro p-xylènes.*

On pouvait penser que l'atome d'halogène du nitro 3 ou nitro 5 chloro 2 *p*-xylène présenterait une mobilité suffisante pour donner lieu, par exemple, à la formation de nitro xylénol par ébullition avec la soude ou à des dérivés de la nitro diméthyldiphénylamine avec l'aniline.

Une mobilité beaucoup plus grande devait s'attendre de l'halogène du dinitro 3.5 chloro 2 *p*-xylène. Cependant, en faisant bouillir pendant plusieurs heures ces dérivés chloro nitrés avec de la soude à 5 o/o, on n'observe dans la solution acidifiée par NO³H aucune trace de chlore ionisé décelable au nitrate d'argent. L'essai est également négatif en présence de Cu. Par ébullition avec l'aniline, sans catalyseurs, on

n'observe également aucune réaction. En ajoutant une trace de cuivre, on décèle après 32 heures de chauffage, une quantité de Cl ionisé correspondant à un tiers de la quantité totale. Cependant, même en prolongeant le chauffage, il n'a pas été possible d'obtenir une hydrolyse complète du Cl et les produits formés n'ont pu être séparés. De même, des essais effectués avec le nitro 5 chloro 2 xylène 1.4 en autoclave, vers 130° avec de la soude à 10 o/o n'ont pas donné de résultat positif.

Bien que cette solidité de la liaison du chlore au noyau benzénique contraste avec la mobilité bien connue de cet élément dans les dérivés chloronitrés du benzène, elle ne constitue pas cependant un fait isolé. C'est ainsi que Nietzki et Schneider ⁽¹⁾ ont constaté que dans le dinitro chloro cumène (I)



l'atome de chlore, malgré le voisinage immédiat d'un groupe nitré, ne donne pas trace de réaction ni avec l'aniline ni avec l'ammoniaque. Ces auteurs considèrent cette stabilité comme remarquable au plus haut point et se demandent s'il faut l'attribuer au fait qu'il y a deux groupes nitrés en para ou que le nombre des substituants est très élevé.

Il n'est pas impossible que ces substitutions multiples créent une « résistance stérique » qui expliquerait aussi l'inertie du chlore dans les nitrochloroxylènes.

Cette question a d'ailleurs été reprise par Huender ⁽²⁾ qui a étudié la cinétique des réactions que donnent le bromo

(1) Ber. D. Chem. Ges., 27 (1894) 1428.

(2) HUENDER. Rec Tr. ch. P. B., 34 (1915), p. 1.

5 dinitro 2-6 triméthyl 1 3 4 benzène et le bromo 2 dinitro 5.6 triméthyl 1 3 4 benzène. Il a d'ailleurs confirmé qu'aucun d'eux ne réagit avec l'ammoniaque sous pression.

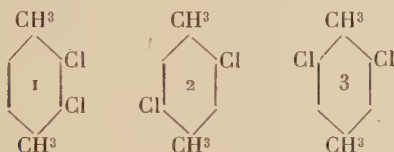
Essais de préparation du trinitrochloroparaxylène.

J'ai essayé de préparer le dérivé trinitré du chloroparaxylène, soit à partir du mononitrochloroxylène, soit à partir des dinitrochloroxylènes. Mais, même en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure, les dérivés dinitrés avec un grand excès d'acide nitrique à 48° Bé, il n'est possible de déceler ni oxydation, ni nitration.

CHAPITRE III

DÉRIVÉS DICHLORÉS DU PARAXYLÈNE

Alors qu'il ne peut exister qu'un seul monochloroparaxylène, on prévoit théoriquement l'existence de trois dérivés dichlorés, en se limitant toutefois aux dérivés chlorés dans le noyau ⁽¹⁾.



Jusqu'ici, on ne connaissait que le produit 2 qui est décrit comme produit unique de la dichloruration du paraxylène.

Pour faciliter les recherches ultérieures, j'ai préparé à l'état pur chacun de ces trois dichloroxylènes à partir des chloroxylidines obtenues précédemment. Le mode opératoire est identique dans les trois cas, mais les rendements semblent décroître légèrement dans le sens $2 > 3 > 1$.

Transformation d'une chloroxylidine en dichloroxylène.

On dissout à chaud 15,5 g. (1/10 mol.) de monochloroxylidine dans 30 cm³ d'HCl concentré et 50 cm³ d'eau ; on refroidit rapidement en agitant pour obtenir une fine suspension de chlorhydrate par addition de 50 g. de glace et ajoute

⁽¹⁾ H. WAHL, *C. R.*, **200** (1935), p. 936.

à $0^{\circ} + 5^{\circ}$ 25 cm^3 de NO^2Na en solution 4N. Lorsque le nitrite a disparu, on verse peu à peu cette solution dans $1/10^{\text{e}}$ molécule de CuCl et laisse au repos jusqu'au lendemain. Après entraînement à la vapeur d'eau, l'huile est séparée, lavée à la soude, puis à l'eau et enfin distillée. Pour faire disparaître la coloration jaune du liquide, il est nécessaire de distiller le produit sur de la potasse caustique. Le rendement est de 55 à 65 o/o.

L' amino 5 chloro 2 xylène 1.4 fournit ainsi le dichloro 2.5. *p*-xylène déjà connu $F. = 71^{\circ}$; $\text{Eb}_{770} = 224^{\circ}$.

Le *dichloro 2.6-p-xylène* est un liquide $\text{Eb}_{770} = 222^{\circ}$ se solidifiant dans l'eau glacée et fondant vers 15° .

Densité : $D_{20}^{20} = 1,2157$.

Analyse. — I. $S = 0,1592$; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 = 18 \text{ cm}^3$. II. $S = 0,1086$; $\text{CO}^2 = 0,2205$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0434$. D'où trouvé o/o : $\text{Cl} = 40,2$; $\text{C} = 55,2$; $\text{H} = 4,5$. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^8\text{Cl}^2$: $\text{Cl} = 40,0$; $\text{C} = 55,0$; $\text{H} = 4,5$.

Le *dichloro 2.3-p-xylène* bout à 230° sous 770 mm. et fond vers -2°

Densité . $D_{20}^{20} = 1,2332$.

Analyse. — I. $S = 0,1397$; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 = 15,75$. II. $S = 0,0553$; $\text{CO}^2 = 0,1103$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0237$. D'où trouvé o/o : $\text{C} = 54,5$; $\text{H} = 4,7$; $\text{Cl} = 40,0$.

Pour caractériser chacun de ces corps, j'en ai préparé les acides sulfoniques, les sulfochlorures, sulfamides et sulfanilides.

Dérivés du dichloro 2.5 p-xylène.

Acide sulfonique. — Le dichloro 2.5 *p*-xylène se sulfone assez difficilement et nécessite l'emploi d'oléum à 20 o/o S^4O^3 . On mélange 20 g. de dichloroxylène et 50 cm^3 d'oléum à 20 o/o de SO^3 et porte pendant $1/2$ heure au bain-marie à 60° en agitant. La masse se colore fortement et il se dégage un

peu de SO^2 . On verse dans l'eau et filtre un résidu charbonneux insoluble. Par addition de KCl , on obtient un précipité de *dichloro xylène sulfonate de K* cristallisé avec $1\text{H}^2\text{O}$ comme le démontrent les chiffres suivants :

Analyse (sel sec). — I. $\text{S} = 0\text{ g. }1291$; $\text{SO}^4\text{K}^2 = 0\text{ g. }0395$. II. $\text{S} = 0\text{ g. }0840$; $\text{CO}^2 = 0\text{ g. }0990$; $\text{H}^2\text{O} = 0\text{ g. }0215$. III. $\text{S} = 0\text{ g. }4248$; $\text{SO}^4\text{Ba} = 0\text{ g. }13285$ (sel crist.). IV. $\text{S} = 0,1466$; $\text{SO}^4\text{K}^2 = 0,0417$. V. $\text{S} = 0,1962$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0102$. D'où trouvé resp. $0/0$: $\text{K} = 13,48$; $\text{C} = 32,2$; $\text{H} = 2,7$ — $\text{S} = 10,77$ — $\text{K} = 12,7$; $\text{H}^2\text{O} = 5,0$. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^3\text{Cl}^2\text{SK}$ anh. : $\text{C} = 32,7$; $\text{H} = 2,4$; $\text{S} = 10,9$; $\text{K} = 13,3$; — $+ 1\text{H}^2\text{O}$; $\text{K} = 12,54$; $\text{H}^2\text{O} = 5,8$.

Le sel sec chauffé avec $\text{PCl}^5 + \text{POCl}^3$ fournit aisément un *sulfochlorure* en aiguilles $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2\text{Cl}^3\text{S}$, $\text{F.} = 71^0$ (éther de pétrole).

Analyse. — $\text{S} = 0,1547$; $\text{AgNO}^3 \text{ N}/10 = 16\text{ cm}^3$, d'où $\text{Cl } 0/0$: $39,2$. Calculé : $38,9$.

Au contact d'ammoniaque alcoolique, le sulfochlorure fournit la *sulfamide* $\text{C}^8\text{H}^9\text{O}^2\text{NCl}^2\text{S}$, $\text{F.} = 165^0$ (alcool + eau), tandis que l'aniline donne la *sulfanilide* $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{NCl}^2\text{S}$, $\text{F.} = 171^0$.

Azote de la sulfamide : $\text{S} = 0,0913$; $\text{N} = 4,2$; $t. = 20^0$; $\text{H} = 750^0$; $\text{N } 0/0 = 5,15$; théorie : $5,5$.

Azote de la sulfanilide : $\text{S} = 0,0895$; $\text{N} = 3\text{ cm}^3\text{ }35$; $t. = 20^0$; $\text{H} = 770\text{ mm.}$; $\text{N } 0/0 = 4,29$. Calculé : $4\text{ }30$.

Dérivés du dichloro 2.3 p-xylène.

Acide sulfonique. — Ce dichloro xylène se sulfone facilement à la température du bain-marie avec l'acide sulfurique à $100\text{ }0/0$. Son *sel de potassium* préparé comme dans le cas précédent cristallise dans l'eau avec $1\text{H}^2\text{O}$.

Analyse. — I. $\text{S} = 0\text{ g. }1274$; $\text{SO}^4\text{K}^2 = 0\text{ g. }0352$. II. $\text{S} = 0,2336$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0136$. III. $\text{S} = 0\text{ g. }1034$; $\text{CO}^2 = 0\text{ g. }1142$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0344$. D'où trouvé $0/0$: $\text{K} = 12,4$; $\text{H}^2\text{O} = 5,8$; $\text{C} = 30,1$; $\text{H} = 3,7$. Calculé $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^3\text{Cl}^2\text{SK} + 1\text{H}^2\text{O}$: $\text{C} = 30,8$; $\text{H} = 3,2$; $\text{K} = 12,54$; $\text{H}^2\text{O} = 5,8$.

Sulfochlorure $C^8H^7H \begin{cases} Cl^2 \\ SO^2Cl \end{cases}$. — Il s'obtient comme le précédent en chauffant le sel de K séché avec $PCl^5 + POCl^3$ ou, plus simplement, par action de la chlorhydrine sulfurique sur le dichloroxylène. Ce sont des aiguilles blanches : F. = 61-62° (éther de pétrole).

Dosage de Cl : S = 0,1491 ; $AgNO^3$ N/10 = 16 cm³ 20 ; Cl o/o = 38,6 o/o. Calculé 38,9.

Le sulfamide et la sulfanilide s'obtiennent comme les précédents.

Sulfamide $C^8H^7 \begin{cases} Cl^2 \\ SO^2NH^2 \end{cases}$ F. = 201° (alc.).

Analyse. — S = 0,0853 ; N = 4 cm³ 25 ; t. = 25° ; H = 760 mm ; N o/o = 5,53. Calculé : 5,51.

Sulfanilide $C^8H^7 \begin{cases} Cl^2 \\ SO^2NHC^6H^5 \end{cases}$ F. = 157° (alc.).

Azote : S = 0,1067 ; N = 4,2 ; t. = 23° ; H = 764 mm. ; N = 4.4 o/o. Calculé : 4,25

Dérivés du dichloro 2.6 p-xylène.

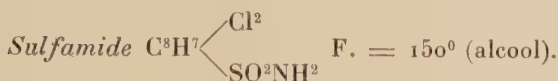
Ce produit offre la même facilité de sulfonation que le précédent.

Sel de potassium + 1H²O.

Analyses. — I. (sel sec). S = 0,1445 ; SO^4K^2 = 0,0436. II. S = 0 g. 3196 ; H²O = 0 g. 0192. III. (sel cristal). S = 0 g. 1267 ; CO² = 0 g. 1431 ; H²O = 0 g. 0346. D'où trouvé resp. o/o ; K = 13,55 ; H²O = 6,0 ; C = 30,8 ; H = 3,0. Calculé sel anh. : K = 13,3. Sel + 1H²O ; C = 30,8 ; H = 3,2 ; H²O = 5,0 o/o.

Sulfochlorure $C^8H^7 \begin{cases} Cl^2 \\ SO^2Cl \end{cases}$ F. = 81° (éther de pétrole).

Analysé. — S = 0,1003 ; No³Ag N/10 : 10 cm³ 8 ; Cl 0/0 38,6 o/o.



Analysé. — S = 0,0743 ; N = 3 cm³ 60 à 21⁰ et 750 mm. ; N = 5,4. Calculé : 5,5.



Analyse. — S = 0,1106 ; N = 4,20 à 25⁰ et 754 mm. ; N = 4,18. Calculé : 4,25.

Chloruration du monochloropara-xylène.

Les dichloro xylènes étant caractérisés ainsi, j'ai repris l'étude de la chloruration du monochloro-*p*-xylène qui devait être facilitée par la connaissance des caractères des trois isomères.

Le mode opératoire est le même que pour la monochloruration mais comme la réaction s'arrête au terme dichloré, il est inutile de limiter l'action du chlore et on s'arrête seulement quand le contenu du ballon a cristallisé presque complètement.

Les cristaux sont essorés et cristallisés dans l'alcool. Ils sont constitués par le dichloro 2.5 xylène 1.4 comme l'ont montré Wheeler et Morse.

Quant à l'huile qui les accompagne, elle est distillée pour séparer le monochloropara-xylène inaltéré et il reste un mélange bouillant de 220⁰ à 230⁰ formé de cristaux identiques aux précédents et d'une huile à laquelle l'analyse attribue la composition d'un dichloro *p* xylène. La quantité d'huile ainsi obtenue est de l'ordre de 3 à 6 o/o de la quantité de dichloro solide. Comme cette huile ne donne aucune réaction avec le nitrate d'argent alcoolique, elle doit renfer-

mer des dichloro xylènes isomères chlorés dans le noyau. Pour déterminer la nature de cette huile, j'ai utilisé la différence d'aptitude à la sulfonation des 3 dichloro xylènes. Il suffit d'agiter pendant 1/2 heure 1 partie de cette huile avec 2-3 parties de SO^+H^2 à 100 o/o, vers 50° pour obtenir par addition d'eau une précipitation de cristaux de 2.5 dichloro à peu près pur et une solution d'acide sulfonique qui, par chaulage, donne un sel de Ca d'un acide dichloro sulfonique de composition $(\text{C}^8\text{H}^7\text{Cl}^2\text{SO}^3)^2\text{Ca} + 1\text{H}^2\text{O}$.

Analyses. — I. S = 0 g. 1648; SO^+Ca = 0 g. 0392. II. S = 0 g. 1765 perdent 0,0063 H^2O . III. (sel sec) S = 0 g. 0982; CO^2 = 0 g. 1279; H^2O = 0 g. 0250. IV. S = 0 g. 0683; NO^3Ag N/10 = 4 cm^3 50. D'où trouvé o/o : Ca = 6,99; H^2O = 3,6; C = 35,5; H = 2,8; Cl = 23,4. Calculé pour $(\text{C}^8\text{H}^7\text{Cl}^2\text{SO}^3)^2\text{Ca-anhy.}$: C = 35,0; H = 2,6; Cl = 23,6; + $1\text{H}^2\text{O}$; Ca = 7,07; H^2O = 3,2.

La cristallisation fractionnée ne permet d'isoler qu'un seul sel et par transformation en sulfochlorure, on obtient des cristaux F. = 61° qui sont identiques au sulfochlorure de dichloro 2.3 *p*-xylène. L'identité est confirmée par l'identité des sulfamides et sulfanilides.

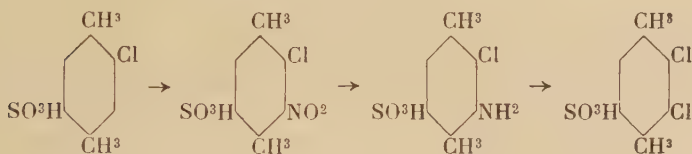
Il en résulte donc que la dichloruration du *p*-xylène fournit, non pas uniquement un dichloro 2.5 *p*-xylène comme l'ont prétendu Kluge, puis Willgerod et Wolfien, ainsi que Datta et Fernandez, mais également une faible quantité de dérivé dichloré 2.3 (3 o/o environ).

*Constitution du produit de la nitration de l'acide
chloro 2 xylène 1.4 sulfonique 5.*

On a vu page 15 que la nitration de l'acide chloro 2 xylène 1.4 sulfonique 5 fournit un acide nitré dans lequel la place du groupe NO^2 n'est pas déterminée. Par réduction, on obtient un acide amino chloro 2 xylène 1.4 sulfonique 5 qu'il est facile de transformer par la méthode de Sandmeyer en acide dichloro sulfonique :

On dissout 23 g. d'acide ($1/10^6$ mol.) dans 100 cm³ d'eau bouillante, ajoute 20 cm³ HCl et à 0°, le nitrite en solution concentrée on verse sur $1/10^6$ mol. de chlorure cuivreux et laisse en contact 24 heures. On ajoute le lendemain 50 g. de KCl, essore le précipité et le fait recristalliser dans l'eau, après lavage à HCl (Rendement : 12 g.).

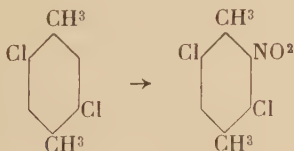
Le sel de K ainsi obtenu est transformé par $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$ en un sulfochlorure F. = 61° qui est identique au sulfochlorure de dichloro 2.3. xylène 1.4. La même identité se retrouve entre les sulfamides et les sulfanilides, ce qui démontre que l'acide amino chloro xylène sulfonique possède la constitution de l'acide chloro 2 amino 3 xylène 1.4 sulfonique 5.



DICHLOROXYLIDINES ET TRICHLOROXYLIDINES

Tandis que le monochloro *p* xylène est très aisément accessible et fournit par nitration puis réduction, les trois monochloroparaxyldines, l'obtention des dichloroxyldines est assez pénible pour les dérivés dichlorés 2.3 et 2.6. Seul, le dérivé 2.5 dichloré se fait abondamment par chloruration directe et peut, par conséquent, servir à la préparation de la dichloroxyldine correspondante.

Nitration du 2.5 dichloroxylène 1.4.



On dissout lentement 50 g. de dérivé dichloré dans 200 cm³ de NO³H à 48° Bé en refroidissant dans la glace et agitant. Après l'introduction, on verse dans l'eau et le précipité formé est essoré, lavé et recristallisé dans l'alcool. Les aiguilles jaunes obtenues fondent à 95° et bouillent vers 155°-160° sous 15 mm. Elles offrent à l'analyse la composition C⁸H⁷Cl²NO² du *dichloro 2.5 nitro 6 xylène 1.4*.

Analyses. — I. S = 0,0882; CO² = 0,1452; H²O = 0,0261. II. S = 0,1579; N = 8 cm³ 70; t. 17°; H = 762 mm. III. S = 0,1038; NO³Ag N/10 9 cm³ 35. D'où Cl = 31,98; N = 6,32; C = 43,61; H = 3,28. Calculé : N = 6,36; Cl = 32,25; C = 43,64; = 3,18 0/0.

Amino 6 dichloro 2.5 xylène 1.4.

Le nitré précédent se réduit facilement de la manière habituelle :

Dans une marmite en fonte, on charge 1 p. de fer, 2 p. d'eau, acidifiée par un peu d'HCl et 1 p. de dérivé nitré. On fait bouillir à reflux en agitant mécaniquement pendant 10-15 heures jusqu'à disparition du dérivé nitré, puis entraîne à la vapeur surchauffée ou extrait au benzène. On obtient des aiguilles blanches F. = 81° (alcool), Eb.₁₅ = 155°-160° dont la composition C⁸H⁹Cl²N répond à celle de l'*amino 6 dichloro 2.5 xylène*.

Analyses. — I. S = 0,1206; CO² = 0,2621; H²O = 0,0532. II. S = 0,2166; N = 13,8; t. 18°; H = 764 mm. III. S = 0,0893; NO³Ag; N/10 9 cm³ 21; d'où : Cl 0/0 = 36,6; N = 7,36; C = 50,2; H = 4,9. Calculé : C = 50,53 0/0; H = 4,73 0/0; Cl = 37,3 0/0; N = 7,37 0/0.

La fonction amine est caractérisé par le *dérivé acétylé* F. = 198°.

Analyses. — I. S = 0,0872; CO² = 0,1648; H²O = 0,0386. II. S = 0,0889; N = 4 cm³ 4 à 16° et 772 mm. D'où trouvé :

C = 51,56 ; H = 4,9 ; N = 5,8. Calculé pour $C^{10}H^{11}ONCl^2N$: C = 51,72 ; H = 4,79 ; N = 6,0,

et le dérivé *benzoylé* F. = 205° $C^{15}H^{13}ONCl^2$.

Azote. — S = 0,1987 ; N = 8,4 à 20° et 770 mm. ; N o/o = 4,86. Calculé 4,76.

Pour la préparation des deux autres amines dichlorées, j'ai mis à profit les remarques des brevets B. F. — 637 383 et D.R.P. 499 535 de l'I. G. Farben Industrie (¹), d'après lesquels la chloruration de l'acétylamino *p*-xylène en milieu acétique fournit la dichloro 3.5 xylidine 1.4.2 tandis que la chloruration de la *p*-xylidine en milieu sulfurique donne naissance à la dichloro 5.6 xylidine.

La préparation de ces bases est seulement mentionnée dans les brevets et leur constitution n'est étayée par aucune indication. Aussi décrirai-je la préparation de ces corps et la méthode qui m'a permis d'en démontrer rigoureusement la constitution.

Chloruration de l'acétyl p-xylidine en milieu acétique.

Comme le premier stade de cette réaction est la formation du chloro 2 acétylamino 5 xylène, je suis parti directement de ce produit.

On disperse 100 g. de ce dérivé acétylé finement pulvérisé dans 500 cm³ d'acide acétique glacial et y fait passer (vers 15°) un courant de chlore sec jusqu'à l'augmentation théorique de poids de l'appareil. Le produit d'abord peu soluble se dissout peu à peu, puis reprécipite à la fin de la réaction en gros cristaux. Ceux-ci sont essorés et lavés. Recristallisés dans l'eau et l'alcool, ils fondent à 172° et présentent la composition d'un *acétyl amino dichloro xylène*. $C^{10}H^{11}ONCl^2N$.

(¹) FRIEDLANDER, *Fortschritte der Teerfarben fabric.*, 17 (1931), p. 976.

Analyses. — S. I = 0,1841 ; N = 9,7 ; t. = 21° ; H = 764 mm. ; II. S = 0,1056 ; CO² = 0,2015 ; H²O = 0,0449. D'où trouvé o/o : N = 6,0 ; C = 52,0 ; H = 4,7. Calculé : C = 51,72 ; H = 4,8 ; N = 6,0.

Pour hydrolyser le groupe acétyle on fait bouillir au réfrigérant ascendant 100 g. de ce produit avec un mélange formé de :

SO ⁴ H ² .		100 cm ³
H ² O		150 cm ³
alcool		100 cm ³

pendant 12 heures ;

par neutralisation de l'acide la base se précipite en huile qui cristallise bientôt en aiguilles blanches, recristallisées dans l'éther de pétrole F. 48° comme décrit dans le brevet cité et Eb. = 160°-162° sous 15 mm. Sa composition est C⁸H⁹NCl² :

Analyses. — I. S = 0 g. 2143 ; N = 13 cm³ 8 à 18° et 764 mm. ; II. S = 0 g. 1159 ; NO³Ag N/10 = 12 cm³ 30 ; III. S = 0,1006 ; CO² = 0,1906 ; H²O = 0,0441. D'où trouvé o/o : N = 7,42 ; Cl = 37,7 ; C = 50,5.

Cette amine donne facilement un dérivé *benzoylé* C¹³H¹³ONCl² avec le chlorure de benzoyle : aiguilles blanches fondant à 179°-180° (alcool).

Analyses. — I. S = 0,2299 ; N = 9,8 ; t. = 20° ; H = 764 mm. ; II. S = 0,1147 ; CO² = 0,2596 ; H²O = 0,0480. D'où trouvé o/o : N = 4,8 ; C = 61,68 o/o ; H = 4,65 o/o. Calculé : N = 4,76 ; C = 61,23 ; H = 4,42.

Constitution de cette base.

La constitution de cette amine résulte de sa transformation en dichloroxyène par élimination du groupe NH².

20 g. d'amines sont dissous dans 30 cm³ HCl et 60 cm³ eau puis on ajoute 50 g. de glace puis la quantité théorique de NO²Na. La solution diazoïque est bouillie avec 50 cm³ d'alcool puis entraînée à la vapeur d'eau (Rend. = 15 g.). Le

dichloroxylyène obtenu est directement transformé en sulfochlorure $F. = 81^{\circ}$ puis en sulfamide et sulfanilide qui sont identiques aux dérivés correspondants du dichloro 2.6 xylène. Il en résulte que la base $F. = 48^{\circ}$ a la constitution de l'amino 3 dichloro 2-6 p-xylène comme l'indique l'I. G. Farben Industrie.



Chloruration de la p-xylylidine en milieu sulfurique.

On utilise là-aussi la chloro 5 xylidine 1.4.2. comme matière première.

Dans une solution de 155 g. de base (1 mol.) dans 600 cm³ de SO⁴H² à 100 o/o maintenue vers 40°. On fait passer un courant de Cl, qui est absorbé très lentement. Lorsque l'augmentation de poids correspond sensiblement à 1 atome de Cl, on verse le produit avec précaution dans 500 cm³ eau glacée. Le sulfate d'amine qui précipite est séparé de l'excès d'acide sulfurique et neutralisé. L'amine brute obtenue est purifiée par distillation dans le vide et bout à 165°-170° sous 15 mm. $F. 78^{\circ}$ -80° (alcool).

Analyses. — I. S = 0 g. 0940; CO² = 0 g. 1758; H²O = 0 g. 0424. II. S = 0 g. 1692; N = 10 cm³ 5; t. = 19°; H = 768 mm. III. S = 0 g. 0674; NO³Ag N/10 7 cm³ 07. D'où trouvé o/o : C = 51,0; H = 5,0; N = 7,26; Cl = 37,24. Calculé : C = 50,53; H = 4,7; Cl = 37,36; N 7,37 o/o.

La fonction amine est caractérisée par la formation d'un dérivé acétylé $F. = 165^{\circ}$ (corr.).

Analyses. — I. S = 0,1027; CO² = 0,1984; H²O = 0,0453. II. S = 0,1062; N = 5 cm³ 60; t. 16°; H = 754 mm. D'où

trouvé o/o : C = 52,6 ; H = 4,9 ; N = 6,0. Calculé pour $C^{10}H^{11}OCl^2N$: C 51,7 ; H = 4,8 ; N = 6,0

et d'un dérivé benzoylé, F. = 173° (corr.).

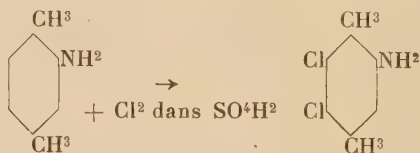
Analyses. — I. S = 0,0800 ; CO^2 = 0,1803 ; H^2O = 0,0331. II. S = 0,0862 ; t. = 20° ; N = 3 cm³ 55 ; H = 760 mm. D'où trouvé o/o : C = 61,38 ; H = 4,5 ; N = 4,70. Calculé pour $C^{18}H^{13}ONCl^2$; C = 61,23 ; H = 4,42 ; N = 4,76.

Constitution de cette base.

Les deux autres isomères étant connus il ne restait qu'une constitution possible pour cette base, celle d'une dichloro-5.6-xylidine-1.4.2. C'est ce que j'ai vérifié directement par la même voie que pour l'isomère précédent.

Le sulfochlorure, la sulfamide et la sulfanilide du dichloroxylène obtenu par élimination du NH^2 sont identiques aux dérivés correspondant du dichloro-2.3-xylène et la base F. = 78° possède la constitution correspondant à la formule ci-dessous.

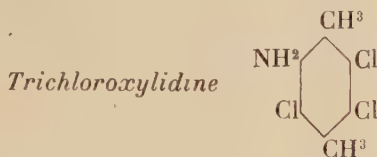
Ces faits montrent l'influence remarquable du milieu et des conditions sur la formation des isomères dans la chloruration d'une amine et ne semblent pas avoir la même netteté dans le cas de l'aniline ou des toluidines.



Propriétés des dichloroxylènes et dichloroxylidines.

	F.	Eb.	Sulfo- chlorure	Sulf- amide	Sulf- anilide
Dichloro-2.3-xylène-					
1.4	— 2°	230°	62°	201°	157°
Dichloro-2.5 . . .	71°	224°	71°	165°	171°
Dichloro-2.6 . . .	+ 15°	222°	81°	150°	175°

			Dér. acétylé F.	Dér. benzoylé F.
Amino-dichloro-2.3.	78°	170/15 mm.	165°	173°
Amino-dichloro-2.5.	81°	160/15 mm.	198°	205°
Amino-dichloro-2.6.	48°	165/15 mm.	172°	179-180°



J'ai essayé de préparer le trichloroxylène par chloruration directe du *p* xylène mais la réaction s'arrête au terme dichloré, si on opère à froid et donne naissance à des dérivés chlorés dans la chaîne latérale si on opère à chaud. Je me suis alors adressé à la méthode de Burès et Rubes ⁽¹⁾ qui consiste à chlorer à fond l'acétyl amino paraxylène ou l'un quelconque de ces dérivés chlorés. Conformément aux données des auteurs précités, on obtient avec un très bon rendement l'acétylaminotrichloroparaxylène F. = 220°.

Azote. — S = 0,1046 ; N = 5,00 ; t. = 20° ; H = 775 mm. ; N o/o : 5,4 ; Calculé : 5,25.

qui s'hydrolyse par ébullition avec l'acide sulfurique hydro-alcoolique en trichloxyldine F. = 206° (alcool).

Azote. — S = 0,0722 ; N = 4,00 ; t. = 22° ; H = 770 mm. ; N o/o : 6,33 ; Calculé 6,23.

⁽¹⁾ *Chem. Zentr.*, 1 (1929), 507.

CHAPITRE IV

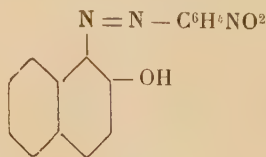
MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES DÉRIVÉS DU PARAXYLÈNE

L'étude précédente ayant fourni un certain nombre de *p*-xylidines chlorées ou nitrées, ces bases ont servi de matière première pour la préparation de quelques colorants azoïques insolubles du groupe des Naphtol A S ou Naphtazols.

Ce groupe de matières colorantes a pris depuis une vingtaine d'années une importance de tout premier ordre dont il n'est pas inutile de donner les raisons.

Il y a plus de 75 ans que l'on sait teindre avec des colorants insolubles dont le premier fut le Noir d'Aniline, encore largement utilisé. Depuis 1895, un azoïque insoluble, le Rouge de Paranitraniline s'est introduit dans la pratique et, grâce à ses propriétés, a pu concurrencer le Rouge d'Alizarine (Rouge Turc), colorant de grand teint par excellence, mais d'une application plus difficile.

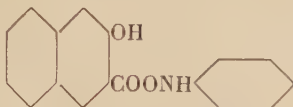
Le procédé de teinture en Rouge de Paranitraniline consiste à imprégner la fibre végétale avec solution alcaline caustique de naphtol à sécher à basse température puis à développer dans un bain de paranitraniline diazotée :



La substitution du *p*. nitrodiazobenzène par le diazo d' α naphtylamine fournit un grenat, par la benzidine tétra-

zotée un brun et par la tétrazodianisidine un bleu. Mais le colorant de loin le plus employé était le Rouge de Paranitraniline.

Dans les années qui ont précédé la guerre, la Maison Griesheim avait proposé de remplacer le β naphthol par son dérivé carboxylé dont la fonction acide était bloquée par de l'aniline.



L'anilide de l'acide oxynaphtoïque, vendu sous le nom de Naphthol A-S reçut un accueil favorable par suite de sa plus facile application. Mais c'est seulement de puis 1918-1920 qu'on s'est rendu compte que la substitution du reste de l'aniline dans le naphthol A-S par d'autres amines, d'une part, et le remplacement de la paranitraniline diazotée, d'autre part, par une variété d'autres diazoïques pouvait conduire à une immense variété de composés azoïques insolubles. On a, enfin, remplacé l'acide oxy-naphtoïque par les éthers acétyl-acétiques et par les acides anthracène et carbazol oxy-carboniques. Ces colorants des nuances les plus diverses depuis le jaune, le rouge, le bleu, le brun et le noir présentent par suite de leur insolubilité des caractères de solidités remarquables. Cette solidité qui est très bonne en général, devient, dans certains cas exceptionnelle, suivant la constitution de l'anilide et de la base diazotée avec laquelle il est combiné.

C'est ainsi qu'on a constaté un accroissement de la solidité à la lumière, au chlore, au débouillissage, etc. lorsque, les amines employées renferment des éléments halogènes. Un certain nombre de produits commerciaux dérivent des chloranilines, des chlorotoluidines, des dichloranilines etc.

Comme l'un des buts de ce travail consistait précisément dans l'utilisation des xylidines chlorées pour l'obtention de colorants azoïques, j'ai réalisé la combinaison sur la fibre de

ces bases diazotées avec les Naphtols A-S du commerce. Ceci m'a permis d'examiner l'influence que peuvent exercer les substitutions sur les propriétés des colorants comme leur nuance et leurs solidités.

C'est dans ce même esprit que j'ai préparé également un certain nombre d'anilides nouveaux en condensant l'acide β oxynaphtoïque avec les chloroxylidines obtenues dans ce travail.

Préparation des (p) xylidides oxy 2 naphtoïques 3

La méthode employée est celle préconisée par Zavel'sky (¹).

On chauffe à reflux jusqu'à cessation du dégagement de HCl :

- 1/10^e mol. d'amine ;
- 1/10^e mol. d'acide oxy.2 naphtoïque 3 ;
- 120 cm³ de toluène anhydre ;
- 6 g. de PCl³.

Par refroidissement le produit cristallise le plus souvent, sinon on chasse le toluène à la vapeur d'eau. Le résidu est lavé successivement avec du carbonate de sodium étendu et à l'acide chlorhydrique, puis recristallisé dans l'acide acétique ou le toluène. Le tableau suivant donne les propriétés des produits ainsi préparés et dont la pureté a été contrôlée par le dosage de l'azote.

Arylide β oxy naphtoïque de la	Composition	Pt de F.	Dosage d'azote	
			N trouvé	N calculé
p xylidine. . . .	C ¹⁹ H ¹⁷ O ² N	200 ⁰	4,9	4,8
Chloro3xylidine 1.4.2	C ¹⁹ H ¹⁶ O ² NCl	230 ⁰	4,4	4,3
chloro 5. . . .	»	258 ⁰	4,25	4,3
chloro 6. . . .	»	180 ⁰	4,2	4,3
nitro 3	C ¹⁹ H ¹⁶ O ⁴ N ²	150 ⁰ (déc.)	8,3	8,3
nitro 5	»	255 ⁰ (déc.)	8,2	8,3
nitro 6	»	145 ⁰	8,2	8,3

(¹) *Rev. gén. Mat. Col.*, mai 1933, 162 (d'après les D. R. P. 264.527 et 293.897).

dichloro 3.5	. .	C ¹⁹ H ¹⁵ O ² NCI ²	223 ⁰	3,9	3,9
dichloro 3.6	. .	»	250 ⁰	3,9	3,9
dichloro 5.6	. .	»	233 ⁰	3,9	3,9

D'autre part les Naphtols du commerce utilisés ont été les suivants :

Nom commercial	Composition amine condensée avec l'acide oxynaphtoïque
Naphtol A . . .	aniline
B . . .	<i>m</i> nitraniline
3B . . .	α naphtylamine
RL . . .	<i>p</i> -anisidine
SW. . .	β naphtylamine
TR . . .	chloro 5 toluidine 2
D . . .	<i>o</i> toluidine
F . . .	<i>o</i> anisidine
EL . . .	<i>m</i> chloro <i>o</i> anisidine

Enfin j'ai aussi utilisé le naphthol J ou diacétylacéto-*o*-tolidine :



qui donne des jaunes alors que les autres naphtols donnent des rouges de tonalités très diverses.

Procédé de teinture (1).

Le procédé de teinture consiste à passer les écheveaux de coton dans un bain alcalin du Naphtol AS, à exprimer et passer dans une solution du diazoïque de l'amine envisagée, après neutralisation par du carbonate de calcium ou de l'acétate de sodium. Le tableau suivant donne les nuances obtenues :

(1) Procédé décrit en détail dans le manuel *Naphtazols et Bases solides* des Établissements Kuhlmann.

TABLEAU

Bases	A	B	SW	TR
<i>p</i> -xylidine . .	rouge-orangé	rouge bleuté	rouge brique	rouge
<i>o</i> -chloro . .	orangé	rouge foncé	rouge	rouge
<i>m</i> -chloro . .	orangé-rouge	rouge bleuté	rouge	orangé rouge
<i>p</i> -chloro . .	rouge	rouge violacé	rouge violacé	rouge brique
<i>o</i> -nitro . .	orangé	rouge	orangé	orangé
<i>m</i> -nitro . .	rouge-brun	rouge brun	rouge bleuté	orangé
<i>p</i> -nitro . .	rouge-brun	rouge brique	rouge bleuté	rouge violacé
chloronitro . .	écarlate	rouge vif	rouge	écarlate
<i>o</i> -dichloro . .	rouge	rouge brique	rouge bleuté	rouge
<i>m</i> -dichloro . .	rouge brique	rouge brique	rouge bleuté	rouge
<i>p</i> -dichloro . .	orangé	orangé	rouge	orangé
trichloro . .	rouge	rouge	rouge	rouge

Colorants dérivés des xylidides

Bases	<i>p</i> -xylidine	<i>o</i> -chloro	<i>m</i> -chloro	<i>p</i> -chloro
<i>o</i> -chloro xylidine . .	orangé	orangé	orangé	orangé rouge
<i>m</i> -chloro	rouge	orangé	rouge	écarlate
<i>p</i> -chloro	rose	orangé	rouge	écarlate
<i>o</i> -nitro	rose	orangé	rouge orangé	rouge
<i>m</i> -nitro	rouge	orangé	écarlate	écarlate
<i>p</i> -nitro	écarlate	rouge	rouge foncé	rouge foncé
<i>o</i> -dichloro . . .	rose	rose	rouge	écarlate
<i>m</i> -dichloro . . .	rose	rouge orangé	rouge orangé	écarlate
<i>p</i> -dichloro . . .	rouge orangé	orangé	rouge orangé	rouge orangé

Enfin en combinant les xylidines substituées aux xylidides oxy naphthoïque préparé plus haut on obtient les nuances indiquées ci-dessus :

On constate ainsi que l'introduction des substituants Cl ou NO² dans l'amine diazotée modifie très nettement la nuance du colorant formé. Si le substituant est placé en ortho du NH²,

DES NUANCES.

Naphtol.

3B	RL	D	F	EL
rouge bleuté rouge bleuté rouge bleuté rouge violacé foncé rouge orangé	rouge orange orangé rouge rouge violet orange rouge brun	rouge orange rouge bleuâtre rouge violet rose rose	rouge brun orange rouge brun rouge violet orangé orangé brunâtre tre	rouge orange rouge rouge bleuté rouge violet orangé rouge orangé brunâtre rouge violacé
rouge violacé foncé	rouge violacé foncé	rouge violacé	rouge violacé	rouge violacé
rouge rouge violacé foncé rouge bleuté rouge bleuté rouge bleuté	rouge rouge violet rouge brun rouge orangé rouge orangé	rouge écarlate rouge violet rouge bleuté rouge orangé rouge orangé	rouge orangé rouge violet rouge rouge orangé rouge orangé	rouge rouge violet rouge rouge orangé rouge orangé

de l'acide β -oxy-naphtoïque

o-nitro	m-nitro	p-nitro	o-dichloro	m-dichloro	p-dichloro
rouge rose rose orangé orangé	orangé rouge rouge rose rouge orangé écarlate	orangé rouge rouge foncé rouge foncé rouge rouge brique	rouge or. rouge rouge rouge écarlate	orangé rouge rouge rose orangé orangé	orangé rouge rouge rose orangé orangé
rouge orangé rose orangé	rouge rose rouge orangé	rouge foncé rouge foncé écarlate rouge	écarlate rouge rouge rouge	rouge rouge écarlate orangé	rouge rouge rouge orangé

la nuance vire vers l'orangé. Elle est plus pure et plus vive si le substituant est un NO^2 . La nuance est beaucoup plus terne, si le substituant est placé en méta et s'il est en para la nuance est *approfondie* vers le bleu et le violet. L'influence du Cl est un peu moins intense que celle du NO^2 mais est cependant très importante si la substitution est en para. Pour

les dérivés dichlorés la nuance vire vers le jaune orangé si les deux substituants sont en para, vers le bleu-violet s'ils sont en ortho ou en méta l'un de l'autre. C'est-à-dire que l'effet dépend principalement de la présence ou de l'absence d'un Cl en para du NH^2 . Il est moins accentué par l'introduction du deuxième substituant que par celle du premier : ainsi les dérivés *o* dichlorés et *m* dichlorés qui dérivent tous deux du *p* chloroaminoxylène ont à peu près les mêmes nuances que celui-ci alors que les dérivés du *p* dichloro ressemblent à ceux des dérivés *m* chloré ou ortho chloré.

Les dérivés chloro nitrés sont moins bleus que les dérivés *p* chlorés mais plus que les dérivés *o* nitrés, c'est-à-dire que l'influence des deux groupes se superpose. Enfin la trichloroxylidine donne des nuances sensiblement identiques avec celles de la *p* dichloro xylidine.

Quant à l'effet d'une substitution dans le reste anilide (B) on constate des changements de nuances beaucoup plus faibles et moins réguliers. Toutefois le Cl ou le NO^2 en méta ou en para du CONH approfondissent la nuance et la font virer vers le bleu tandis que le Cl et le NO^2 en ortho du CONH éclaircissent la nuance avec virage vers l'orangé. Il est également à noter que les colorants contenant un groupe NO^2 en ortho du NH^2 aussi bien dans l'amine diazotée que dans le reste anilide présentent une vivacité bien supérieure à celles des produits chlorés. Au contraire, le même groupe en méta, ternit la nuance et donne des tons brunâtres.

Examen des solidités.

Tous les colorants préparés ci-dessus ont été examinés au point de vue de la solidité :

- I) à la lumière ;
- II) au lavage ;
- III) au chlore.

Solidité à la lumière. — On a exposé des échantillons de ces teintures, dont une partie était masquée, à la lumière du jour dans des conditions semblables et en même temps on a soumis à la même épreuve les combinaisons du tableau III ci-dessous pour comparer les nouveaux colorants à quelques produits commerciaux de nature et de nuances voisines.

TABLEAU III

Bases	Naphtazol	Composition du naphtol utilisé
<i>o</i> -chloraniline	naphtol J	
<i>p</i> -dichloro-aniline. . . .	naphtol A	aniline + ac. β -oxy- naphtoïque
»	naphtol SW	<i>p</i> -anisidine
<i>m</i> -nitro- <i>o</i> -anisidine	naphtol SW	
nitro-5-amino-2-toluène	naphtol D	<i>o</i> -toluidine
»	naphtol 3B α	naphtylamine
chloro-4-amino-2-toluène	naphtol SW	
chloro-5-amino-2-toluène	naphtol TR	chloro-5-amino-2-to- luène
nitro-2-amino-4-xylène-1.3	naphtol F	<i>o</i> -anisidine
<i>o</i> -nitro-aniline.	naphtol A	
<i>w</i> »	naphtol B	<i>m</i> -nitranilie

Au bout de 25 jours d'exposition en janvier-février il n'y a eu aucun changement mais ceux-ci sont très nets après 45 jours d'exposition et ils sont chiffrés empiriquement dans le tableau IV.

Les colorants du tableau III ne présentent que de très légères dégradations au bout du même temps d'exposition.

Il en résulte que les colorants du premier groupe (*p* xylidines substituées + naphtols du commerce) sont plus solides en général que ceux du second groupe. Tous les colorants du premier groupe présentent une très bonne solidité à la lumière, sauf cependant les dérivés de la *p* xylidine elle-même et il semble donc qu'une substitution dans le noyau de cette base soit favorable à l'amélioration de la solidité.

Dans le deuxième groupe, les colorants les moins solides dérivent de l'*o* chloro xylidide, de la *m* nitroxylidide et de la *p* nitroxylidide. Or il est curieux de noter que les mêmes bases copulées à la *m* nitranilide (naphtol B) donnent également dans le premier groupe les colorants les moins solides. Il n'en est pas de même des colorants du Naphtrol TR (chloro 5 toluidide 2) comparés à ceux qui dérivent de la *p* chloro *p* xylidide ou on observe quelques divergences. Il paraît donc assez difficile d'établir une relation constante entre la constitution de ces colorants et leur solidité à la lumière. Il est cependant à noter que les bases utilisées fournissent dans l'ensemble des teintures de très bonne résistance à la lumière et comparables aux bases les plus solides du commerce.

Solidité au chlore. — On a immergé les échantillons teints, pendant deux heures, dans une solution de chlorure de chaux à 0°5 Bé — on rince ensuite et sèche (Tableau V).

On remarque ici que dans le premier groupe les solidités sont presque toutes excellentes alors que dans le deuxième seule la *p* chloro *p* xylidide conduit à des nuances solides. Là également les nouvelles xylidides se montrent inférieures aux produits commerciaux.

Solidité au lavage. — Cet essai a été effectué en remuant les échantillons pendant une demi-heure, en présence de coton blanc dans une solution bouillante contenant 3 g. de CO^3Na^2 et 5 g. de savon par litre (Résultats tableau VI).

En dehors des dérivés de la *m* nitro xylidine, les combinaisons préparées montrent une excellente tenue au lavage et sur la plupart des échantillons on ne constate pas de changement. Les colorants qui résistent le moins bien sont ceux qui dérivent des nitro xylidines.

En résumé, de cette étude des propriétés tinctoriales des azoïques insolubles dérivés du *p* xylène, il résulte que :

1° Au point de vue « nuance » l'introduction de substituants Cl ou NO^2 en para du groupe aminé provoque un

approfondissement de la nuance vers le bleu-violet. Les mêmes groupements en ortho ont au contraire pour effet un virage vers l'orangé. Enfin en position méta, il n'en résulte qu'un brunissement peu intéressant. L'effet d'une deuxième substitution se superpose à celui de la première. Par l'introduction de groupe NO^2 en ortho du NH^2 , aussi bien dans l'amine diazotée que dans le reste anilide, on accroît beaucoup la pureté et la vivacité de la nuance. Enfin les changements de nuances sont plus importants par substitution dans l'amine diazotée que dans le reste anilide.

2° Les xylidines substituées fournissent avec les Naphtols usuels des combinaisons dont la solidité est comparable dans l'ensemble, aux meilleures bases du commerce. Par contre les naphtols préparés à l'aide de ces xylidines se montrent en général inférieures aux produits courants. Il n'a pas été possible de déceler un lien constant entre la constitution de ces colorants et leur solidité à la lumière, au chlore ou au lavage.

IV. — *Solidité**Naphto*

Bases diazotées	A	B	SW	TR
<i>p</i> xylidine . . .	très légèrement passé	passé	passé	passé
<i>o</i> chloro . . .	légèrement	passé	légèrement	inaltéré
<i>m</i> -chloro . . .	très légèrement	passé	très légèrement	inaltéré
<i>p</i> -chloro . . .	inaltéré	légèrement	inaltéré	»
<i>o</i> -nitro . . .	légèrement passé	légèrement passé	passé	passé
<i>m</i> -nitro . . .	très légèrement passé	passé	passé	inaltéré
<i>p</i> -nitro . . .	inaltéré	inaltéré	inaltéré	»
<i>o</i> -dichloro . . .	légèrement	passé	»	»
<i>m</i> -dichloro . . .	très légèrement	légèrement	»	»
<i>p</i> -dichloro . . .	très légèrement	passé	passé	»
chloronitro . . .	inaltéré	très légèrement	inaltéré	»
trichloro . . .	passé	passé	légèrement	légèrement

Bass

Base formant le naphтол	<i>o</i> -chloro	<i>m</i> -chloro	<i>p</i> -chloro	<i>o</i> -nitro
<i>p</i> -xylidine . . .	inaltéré	inaltéré	légèrement	passé
<i>o</i> -chloro . . .	passé	passé	passé	passé
<i>m</i> -chloro . . .	légèrement	inaltéré	inaltéré	inaltéré
<i>p</i> -chloro . . .	inaltéré	inaltéré	»	»
<i>o</i> nitro . . .	passé	légèrement	passé	passé
<i>m</i> -nitro . . .	légèrement	inaltéré	légèrement	légèrement
<i>p</i> -nitro . . .	légèrement	inaltéré	inaltéré	inaltéré
<i>o</i> -dichloro . . .	légèrement	inaltéré	passé	»
<i>m</i> -dichloro . . .	passé	passé	passé	inaltéré
<i>p</i> dichloro . . .	passé	passé	passé	inaltéré

la lumière.

ilisés.

3 B	RL	D	F	EL
légèrement passé inaltéré inaltéré	très légèrement passé inaltéré inaltéré	légèrement passé inaltéré inaltéré	passé inaltéré inaltéré	très légèrement inaltéré inaltéré
»	»	»	»	»
»	»	»	»	»
»	»	»	»	»
»	»	»	»	»
»	»	»	»	»
»	»	»	»	»
»	»	»	»	»
»	»	»	»	»

groupe.

diazotées.

m-nitro	p-nitro	o-dichloro	m-dichloro	p-dichloro
très légèrement passé légèrement légèrement passé passé inaltéré légèrement passé passé	légèrement passé légèrement légèrement passé passé inaltéré légèrement légèrement légèrement	passé légèrement inaltéré » passé passé inaltéré légèrement passé passé	passé passé inaltéré » passé passé inaltéré légèrement inaltéré passé	inaltéré inaltéré inaltéré » passé passé inaltéré légèrement légèrement légèrement

V. — Solides

Naph

Bases diazotées	A	B	SW	TR
<i>p</i> -xylidine . . .	Les éc			
<i>o</i> -chloro . . .	tous les éc			
<i>m</i> -chloro . . .				
<i>p</i> -chloro . . .				
<i>o</i> -nitro. . .	inchangé	changé	décoloré	
<i>m</i> -nitro . . .				
<i>p</i> -nitro . . .				
<i>o</i> -dichloro . . .	légèrement changés			
<i>m</i> -dichloro . . .	changé			
<i>p</i> -dichloro . . .				
chloronitro . . .				
trichloro . . .	ont tous passé légèrement			

Bo

Base formant le naphtol	<i>o</i> -chloro	<i>m</i> -chloro	<i>p</i> -chloro	<i>o</i> -nitro
<i>p</i> -xylidine . . .	inaltéré	un peu changé	inaltéré	décoloré
<i>o</i> chloro . . .	légèrement	légèrement	changé	décoloré
<i>m</i> -chloro . . .	inaltéré	léger changement	inaltéré	léger changem.
<i>p</i> -chloro . . .	inaltéré	inaltéré	inaltéré	inaltéré
<i>o</i> -nitro . . .	inaltéré	changé	»	léger changem.
<i>m</i> -nitro . . .	inaltéré	léger changement	inaltéré	»
<i>p</i> -nitro . . .	décoloré	décoloré	»	décoloré
<i>o</i> -dichloro . . .	inaltéré	très léger changement	inaltéré	décoloré
<i>m</i> -dichloro . . .	peu changé	»	très léger changement	très léger changement.
<i>p</i> -dichloro . . .	inaltéré	inaltéré	»	»

u chlore.

utilisés.

3 B	RL	D	F	EL
Ilons n'ont pas changé Ilons sont légèrement dégradés inchangés inchangés sont tous un peu changés ous légèrement dégradés » ont résisté ont tous résisté ont tous résisté ous un peu changés				
				inchangés

roupe

azotées.

<i>m</i> -nitro	<i>p</i> -nitro	<i>o</i> -dichloro	<i>m</i> -dichloro	<i>p</i> -dichloro
décoloré décoloré léger changement changé décoloré » léger changement » » décoloré	décoloré décoloré décoloré léger changement décoloré » léger changement » décoloré »	légèrement peu changé léger changement » décoloré léger changement léger changement » peu changé »	inaltéré inaltéré léger changement inaltéré léger changement inaltéré inaltéré léger changement inaltéré »	un peu changé légèrement léger changement » décoloré léger changement décoloré décoloré décoloré peu changé

VI. — *Solid.**Naph.*

Bases diazotées	A	B	SW	TR
<i>p</i> -xylidine	léger changement	inaltéré	inaltéré	inaltéré
<i>o</i> -chloro	»	léger changement	»	»
<i>m</i> -chloro				
<i>p</i> -chloro				
<i>o</i> -nitro	léger changement	léger changement	léger changement	léger changement
<i>m</i> -nitro	»	»	»	»
<i>p</i> -nitro	»	»	»	»
<i>o</i> -dichloro	»	»	inaltéré	inaltéré
<i>m</i> -dichloro	inaltéré	»	»	»
<i>p</i> -dichloro				
chloronitro	léger changement	léger changement	inaltéré	inaltéré
trichloro	inaltéré	inaltéré	»	»

Ba.

Base formant le naphtol	<i>o</i> -chloro	<i>m</i> -chloro	<i>p</i> -chloro	<i>o</i> -nitro
<i>p</i> -xylidine	inaltéré	changé	inaltéré	changé
<i>o</i> -chloro	»	inaltéré	»	léger changement
<i>m</i> -chloro	»	»	léger changement	inaltéré
<i>p</i> -chloro	»	léger changement	inaltéré	»
<i>o</i> -nitro	»	inaltéré	»	»
<i>m</i> -nitro	très léger changement	»	léger changement	»
<i>p</i> -nitro	»	»	inaltéré	»
				changement
<i>o</i> -dichloro	inaltéré	léger changement	léger changement	
<i>m</i> -dichloro	»	inaltéré	inaltéré	»
<i>p</i> -dichloro	»	»	»	très léger changement

au lavage.

analysés

3 B	RL	D	F	EL
inaltéré	léger changement	léger changement	inaltéré	très léger changement
»	»	»	»	»
inaltéré	inaltéré	léger changement	inaltéré	léger changement
inaltéré	inaltéré	inaltéré	léger changement	inaltéré
changé	»	»	»	»
inaltéré	»	»	inaltéré	»
inaltéré	»	»	»	léger changement
inaltéré	léger changement	léger changement	inaltéré	très léger changement
»	inaltéré	»	»	inaltéré

groupe.

liazotées

m-nitro	p-nitro	o-dichloro	m dichloro	p-dichloro
changé	léger changement	inaltéré	inaltéré	inaltéré
»	»	changement	»	»
»	»	inaltéré	»	»
»	inaltéré	»	»	»
très changé	changé	»	»	»
changé	inaltéré	»	»	»
»	léger changement	»	»	»
»	inaltéré	»	léger changement	léger changement
»	léger changement	changé	inaltéré	inaltéré
»	»	inaltéré	»	»

CONCLUSIONS

L'étude des dérivés qui se rattachent au paraxylène avait un triple but :

Tout d'abord de faire connaître les dérivés chlorés dans le noyau de ce carbure dont la préparation et les caractères n'étaient qu'imparfaitement décrits et dont un grand nombre d'isomères étaient demeurés inconnus.

Ensuite la proportion relative des isomères formés dans les réactions de la chloruration, de la nitration, de la sulfonation de ces dérivés pouvait apporter une utile contribution au problème si complexe des substitutions dans le noyau benzénique.

Enfin la préparation des xylidines substituées dont la plupart n'étaient pas connues, pouvait fournir d'utiles indications sur l'influence des substitutions sur la nuance et la solidité des colorants auxquels elles donnent naissance.

On a donc préparé tout d'abord le chloro *p* xylène qui a été caractérisé par son acide sulfonique, nitro sulfonique, amino sulfonique et la constitution de ces corps a été établie d'une façon rigoureuse. Ceci a démontré que le groupe SO^3H se place uniquement en situation para par rapport au chlore et que l'introduction ultérieure du groupe NO^2 s'effectue en ortho vis à vis du chlore.

On a ensuite étudié la nitration du chloro *p* xylène. Cette réaction conduit à un mélange des trois isomères mononitrés avec des produits d'oxydation. Seul l'isomère parachloro-nitré peut être isolé à l'état pur d'emblée. Les deux autres isomères ont pu être identifiés après leur réduction en amines. D'autre part la synthèse des chloro-nitro-xylènes a

permis de déterminer la constitution de chacun des produits extraits du mélange. Les proportions relatives de chacun des trois isomères sont sensiblement :

70 o/o de para chloro nitro <i>p</i> -xylène	
20 o/o de méta	»
10 o/o d'ortho	»

Les produits d'oxydation qui forment environ 10 o/o du total des produits de la nitration, renferment de l'acide et de l'aldéhyde chloro 3 méthyl 4 benzoïque ainsi que des produits de nitration de ce dernier.

Cette oxydation partielle d'un groupe méthyle n'avait pas encore été signalée. Mais le même fait a été observé dans la nitration du para xylène lui-même qui conduit aussi à la formation d'aldéhyde mais en plus faible quantité.

La dinitration du chloro-*p*-xylène ne conduit qu'à deux dinitro-chloro-*p*-xylène. Les groupes NO² s'introduisent respectivement en situation méta et ortho l'un par rapport à l'autre et le trinitro-chloro-*p*-xylène ne se forme pas directement.

Dans aucun des chloro-nitro-*p*-xylènes, l'atome de Cl ne présente une mobilité comparable à celle qu'il possède dans les dérivés semblables du chloro-benzène ou des chloro-toluènes.

Les trois dichloro-*p*-xylènes ont été préparés de synthèse à partir des mono-chloro-xylidines par la réaction classique de Sandmeyer. Ces produits ont été caractérisés par leurs constantes et quelques-uns de leurs dérivés. Ceci a permis de constater que la dichloruration du *p*-xylène ne donne pas uniquement le dérivé para dichloré mais aussi un peu de dérivé ortho dichloré, qui n'avait pas été observé jusqu'ici et qu'il est facile de séparer par sulfonation partielle puis hydrolyse.

Chacun de ces dichloro-xylènes peut engendrer une seule dichloroxylidine. Cependant seule, la dichloro 2-5 xylidine

a pu être préparée ainsi, vu la difficulté d'obtenir de grandes quantités des autres dichloroxylènes. Mais les dichloroxyldines isomères ainsi d'ailleurs que la trichloroxyldine ont été obtenues au départ de la *p*-xyldine. C'est qu'en effet cette base donne deux produits différents selon qu'on la chlore en milieu sulfurique ou au contraire qu'on soumette son dérivé acétylé à l'action du chlore en milieu acétique.

Les bases ainsi préparées ont été utilisées pour former directement sur le coton des colorants azoïques insolubles de la classe des naphthols A. S. Au point de vue des relations entre la solidité de ces colorants et de la constitution, il n'a pas été possible de tirer des conclusions très nettes. Cependant la présence d'un atome de Cl ou d'un groupe NO² en para du chromophore paraît favorable alors qu'un groupe NO² en ortho a une action très défavorable, surtout en ce qui concerne la solidité à la lumière.

Au contraire en ce qui concerne l'influence des substitutions sur la nuance, l'étude comparative des colorants met en évidence l'influence aussi bien du Cl que d'un groupe NO². Ces substitutions ont une action particulièrement manifeste lorsqu'elles sont effectuées en para de l'aminogène de l'amine diazotée, tandis qu'elles n'ont que peu d'influence lorsqu'elles sont faites dans le reste de l'amine qui entre dans la molécule de l'anilide.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Cellules photoélectriques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 Mai 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

